

# **Einfluss hoch permittiver Materialien auf die Eigenschaften organischer Solarzellen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,  
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Miriam Engel

geboren in

Pirna

Gutachter: Prof. Dr. Roland Schmechel

Gutachter: Prof. Dr. Daniel Erni

Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.2015





*“Be yourself, everyone else is already taken.”*

Oscar Wilde



# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Möglichkeit untersucht, um die Effizienz organischer Solarzellen zu steigern. Der Ansatz dafür ist die Reduzierung der Coulomb-Wechselwirkung (WW) durch Integration nicht-leitender high- $k$  Materialien (Material hoher Permittivität) in die organischen Halbleiter.

Es wird analytisch gezeigt, dass sich die Coulomb-WW in einem low- $k$ -Material durch die Anwesenheit eines high- $k$ -Materials stark reduzieren lässt und wird unter anderem durch die Verwendung der Fluchtenergie verdeutlicht.

Experimentell lässt sich mithilfe von Pentacen-Schichten auf Substraten unterschiedlicher, relativer Permittivitäten ( $\epsilon_r = 3,7 - 300$ ) zeigen, dass mit steigender Substratpermittivität die Photoleitfähigkeit steigt. Mithilfe des Verhältnisses der optischen generierten Ladungsträgerdichte zur Ladungsträgerdichte im Dunkeln  $n_{Ph}/n_D P_n$  kann auf eine gesteigerte Exzitonentrennung geschlossen werden. Dieser Effekt bleibt auch mit der Verwendung von chemisch identischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten erhalten.

Für die Übertragung dieses Effektes auf Solarzellen, werden high- $k$ ,  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel in organische Halbleiter eingebettet. Bei der Untersuchung der effektiven Permittivität der Schicht kann die Permittivität einer reinen P3HT-Schicht von  $\epsilon_{r,P3HT} \approx 3$  auf bis zu  $\epsilon_{r,\text{SrTiO}_3:P3HT} = 5,3$ , in Abhängigkeit des Nanopartikelgehaltes, angehoben werden.

Es wird weiterhin mithilfe von transienten Absorptionsmessungen gezeigt, dass in einer  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Hybridschicht die Rekombination freier Ladungsträger langsamer erfolgt, als in einer P3HT:PCBM-Schicht.

Mithilfe von strukturellen Untersuchungen der Schichten, wird deutlich, dass die Integration von high- $k$  Nanopartikel in die P3HT:PCBM-Schicht zu einer Verarmung an PCBM in der aktiven Schicht führt, welches einer Solarzelleneffizienz entgegen wirken sollte. Dennoch wird im Falle der Hybridsolarzellen eine Effizienzsteigerung von  $\approx 17\%$  festgestellt. Diese Steigerung wird der reduzierten Coulomb-WW zwischen freien Ladungsträgern und damit einer gesteigerten relativen Permittivität zugeschrieben.



# Abstract

In the following work a new possibility is shown, to enhance the efficiency of organic solar cells. The new concept is based on the reduction of the Coulomb interaction in the organic semiconductor by integration of an insulating, high- $k$  material.

It is shown analytically, that the Coulomb interaction in a low- $k$ -Material can be reduced by the pure presence of a high- $k$  material and is shown, for example, with the help of the escape energy.

In experiments with the use of pentacene layers on substrates with different permittivities ( $\epsilon_r = 3.7 - 300$ ), it becomes apparent, that with an increase in the substrate permittivity the photoconductivity increases, too. With the determination of the ratio of the photo-generated charge carrier density to the charge carrier density in the dark  $n_{Ph}/n_{DPn}$ , an reduced exciton binding energy can be concluded. The effect of the enhanced exciton separation on substrates with high permittivities remains even with a chemical identical  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -layer inbetween pentacene and substate.

For the transfer of this effect for the use in solar cells, high- $k$   $\text{SrTiO}_3$  nanoparticles will be embedded into the layer of the organic semiconductor. When embedded into a pure P3HT layer, the permittivity of the effective permittivity can be increased from  $\epsilon_{r,P3HT} \approx 3$  to  $\epsilon_{r,\text{SrTiO}_3:P3HT} = 3.6 - 5.3$ , in dependence of the nanoparticle concentration.

Transient absorption measurements show an reduced recombination rate for charges in a  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM system compared to a pure P3HT:PCBM layer.

With the structural research of the layers used for solar cells, a depletion of PCBM can be detected when integrating the high- $k$  nanoparticles into the P3HT:PCBM layer. This should lead to a degradation of the solar cell power conversion efficiency. Nevertheless, an efficiency-enhancement of  $\approx 17\%$  can be detected for the  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM hybrid solar cells. This enhancement can be attributed to the reduced Coulomb interaction between the free charge carriers, which is due to the enhanced relative permittivity.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Organische Halbleiter . . . . .	5
2.2. Coulomb-Wechselwirkung . . . . .	13
2.3. Organische Solarzellen . . . . .	16
<b>3. Experimentelle Grundlagen</b>	<b>21</b>
3.1. Elektrische Dünnschichtcharakterisierung . . . . .	21
3.2. Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	24
3.3. Strukturanalyse der Dünnschichten . . . . .	27
3.3.1. Bildgebende Strukturanalyse . . . . .	27
3.3.2. Röntgenstrukturuntersuchungen . . . . .	28
3.4. Solarzellen . . . . .	32
<b>4. Theoretische Betrachtungen</b>	<b>37</b>
<b>5. Einfluss der Permittivität auf die Erzeugung freier Ladungsträger und deren Transport</b>	<b>45</b>
5.1. Materialien . . . . .	45
5.2. Probenpräparation . . . . .	48
5.3. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	49
5.3.1. Vorversuche . . . . .	49
5.3.2. Exzitonenbindung in Pentacen-Schichten . . . . .	53

<b>6. Solarzellenkonzepte und Integration von Nanopartikeln</b>	<b>63</b>
6.1. Aufbau und Solarzellenkonzept . . . . .	63
6.2. Materialien . . . . .	64
6.3. Probenpräparation . . . . .	67
6.4. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	71
6.4.1. Effektive Permittivität der P3HT-Schicht mit integrierten high- $k$ Nanopartikeln . . . . .	71
6.4.2. Erste Solarzellen . . . . .	73
6.4.3. Spektroskopische Untersuchungen der Hybridschichten . . . . .	78
6.4.3.1. Transmission und Reflexion der aktiven Schichten . . . . .	78
6.4.3.2. Transiente Absorptionsmessungen . . . . .	79
6.4.4. Strukturanalyse . . . . .	82
6.4.4.1. Bildgebende Strukturanalyse . . . . .	83
6.4.4.2. Röntgenstrukturuntersuchungen . . . . .	90
6.4.4.3. Zusammenfassung der Strukturanalyse . . . . .	98
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>123</b>
<b>Danksagung</b>	<b>125</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>127</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>I</b>
A.1. Ablaufplan für die Schichtherstellung . . . . .	I
A.2. Streufeldkorrektur der relativen Permittivitäten . . . . .	II



# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
A	Elektronenakzeptor
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. <i>atomic layer deposition</i> )
BHJ	Bulk-Heteroübergang (engl. <i>bulk-heterojunction</i> )
CT	Ladungstransferzustand (engl. <i>charge transfer state</i> )
D	Elektronendonator
DA	Grundzustand eines Donator-Akzeptorsystems
DOS	Zustandsdichte (engl. <i>density of states</i> )
EBL	Elektronenblockierschicht (engl. <i>electron blocking layer</i> )
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
GDM	Gaußsches Unordnungsmodell (engl. <i>Gaussian disorder model</i> )
GISAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (engl. <i>grazing incidence small angle X-ray scattering</i> )
GIWAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (engl. <i>grazing incidence wide angle X-ray scattering</i> )
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HTL	Lochtransportschicht (engl. <i>hole transport layer</i> )
iP	intrinsische Photoleitfähigkeit
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MPP	Punkt maximaler Leistung in Solarzellen (engl. <i>maximum power point</i> )
(rr) P3HT	(regioregulares) Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)

PCBM	[6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -Butansäure Methylester
PC71BM	[6,6]-Phenyl- $C_{71}$ -Butansäure Methylester
PEDOT:PSS	Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat
PES	Photoelektronenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
TCO	transparentes, leitfähiges Oxid (engl. <i>transparent conductive oxide</i> )
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (engl. <i>visible</i> )

# Symbolverzeichnis

Symbol	
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$\alpha_0$	Bohrradius
$\alpha_f$	Austrittswinkel
$\alpha_{inv}$	inverser Lokalisierungsradius
$\alpha_R$	Gradient im Potenzgesetz, Maß für die Rekombination
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_r$	relative Permittivität des Mediums
$\varphi_i$	Potential
$\Phi$	Austrittsarbeit
$\gamma_{eh}$	Langevinsche Rekombinationsrate
$\eta$	Wirkungsgrad, Leistungseffizienz
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu_{ges}$	Gesamtbeweglichkeit
$\mu_{e,h}$	Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher
$\nu$	Transferfrequenz
$\nu_L$	Frequenz des Lichtes
$\nu_0$	Frequenz der Befreiungsversuche
$\varphi$	Phasenverschiebung
$\rho$	Dichte
$2\sigma$	doppelte Standardabweichung
$\sigma_{SF}$	Standardabweichung des Strukturfaktors
$\sigma_{r_z}$	Standardabweichung des Zylinderradius
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_G$	Gaußscher Verteilungsparameter
$\psi_f$	Streuwinkel
$a$	Abstand des gebundenen Elektron-Loch-Paares

$a_G$	Gitterabstand
$A$	Fläche
$c$	Konzentration
$C_{p,s}$	Kapazität in Parallel- oder Reihenschaltung
$d$	Schichtdicke
$d_{hkl}$	Abstände im realen Raum (aus q-Raum ermittelt)
$e$	Elementarladung
$E, \vec{E}$	elektrisches Feld
$EA$	Elektronenaffinität
$E_B$	Bindungsenergie
$E_{escape}$	Fluchtenergie
$E_F$	Fermi-Energie
$E_g$	Bandlücke
$E_{pot}$	potentielle Energie
$E_t$	Peak-Position der Gaußverteilung
$E_{Vac}$	Vakuum-Energieniveau
$E_x$	Energie
$f$	Frequenz
$FF$	Füllfaktor
$\vec{F}$	Kraft
$F_{Coulomb}$	Coulomb-Kraft
$G$	geometrischer Faktor
$h$	Höhe der PCBM-Kristallite
$h_P$	Plancksches Wirkungsquantum
$I$	Strom
$I_0$	gemessene Intensität der Transmission ohne Absorption
$I_a$	transmittierte Intensität nach Absorption
$I_{G,C}$	Ionisierungsenergie in der Gasphase bzw. im Festkörper
$I_{sc}$	Kurzschlussstrom
$I_{St}$	Streuintensität
$I_{MPP}$	Strom am Punkt maximaler Leistung
$J$	Stromdichte
$J_{sc}$	Kurzschlussstromdichte
$k$	Boltzmannkonstante
$k_d$	Dissoziationsrate in freie Ladungsträger

$k_f$	Zerfallsrate in den Grundzustand
$k_r$	Rekombinationsrate in den CT-Zustand
$l$	Länge
$L$	Konjugationslänge
$L_{Diff}$	Exzitonendiffusionslänge
$L_{MW}$	mittlere Länge der PCBM-Kristallite
$n$	Ladungsträgerdichte
$N$	Anzahl der Wiederholeinheiten
$N_t$	Gesamtdichte lokaler Zustände
$\Delta OD$	Änderung der optischen Dichte
$P$	Wahrscheinlichkeit
$P_{a,\infty}$	Position im Raum, bzw. im Unendlichen
$P_{abs}$	absorbierte Leistung
$P_n$	normierte Leistung
$P_{ind}$	eingestrahlte Leistung pro Fläche
$Q_i$	elektrische Ladung
$Q'$	Spiegelladung der Originalladung
$r_{12}$	Abstand zwischen zwei Ladungen
$r_c$	Coulombradius
$r_P$	Radius der PCBM-Kristallite
$r_z$	Zylinderradius
$R_{ij}$	Abstand zwischen zwei Molekülen
$R_{a,q}$	arithmetisch, quadratisch gemittelte Rauheit
$R_p$	Parallelwiderstand
$R_s$	Serienwiderstand
$s$	Segmentdurchmesser
$SF$	Strukturfaktor
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$U_{MPP}$	Spannung am Punkt maximaler Leistung
$U_{oc}$	Leerlaufspannung
$V$	Volumen



# 1. Einleitung

Die Sonne ist eine nahezu unerschöpfliche, regenerative Energiequelle. Eine Möglichkeit diese Energie, welche jeden Tag auf die Erde trifft, zu nutzen ist die Photovoltaik. In der Photovoltaik wird die von der Sonne ausgesandte Strahlung in einem Halbleiter absorbiert, um elektrische Leistung zu erzeugen. Der bekannteste, in der Photovoltaik verwendete, Halbleiter ist Silizium.

Neben der anorganischen Photovoltaik, gewinnt der Bereich der organischen Photovoltaik, durch die Möglichkeit kostengünstigerer Herstellungsverfahren, immer mehr an Bedeutung. Die organischen Solarzellen kann man in polymer-basierte Solarzellen und Solarzellen aus kleinen organischen Molekülen unterteilen.

Mit kleinen organischen Molekülen lassen sich über Aufdampfverfahren Stapelfolgen mehrerer in Reihe geschalteter Solarzellen aus unterschiedlichen Absorbermaterialien realisieren. Diese Art von Solarzellen werden als Tandem-Solarzellen bezeichnet und werden zum Beispiel von der Firma Heliatek hergestellt und entwickelt. Im Jahr 2012 hat Heliatek eine organische Tandem-Solarzelle mit einer Effizienz von 10,7 % herstellen können [1].



**Abbildung 1.1.:** Anwendung als organische, gedruckte Solarzelle © [2])

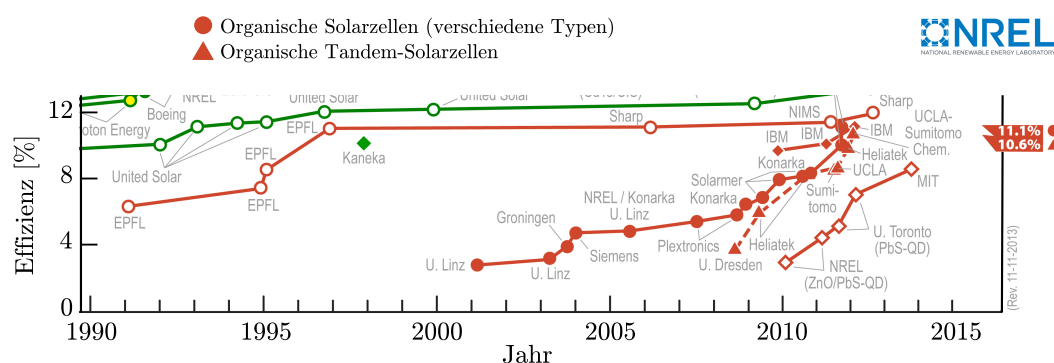
Aber auch die polymer-basierten Solarzellen werden immer marktattractiver. Dies

kann unter anderem in der Verarbeitung und Herstellung begründet werden [3, 4]. Polymer-basierte Solarzellen besitzen aufgrund der Löslichkeit von Polymeren, das Potential kostengünstig über Druckverfahren hergestellt zu werden. Im Gegensatz dazu werden Solarzellen, die auf kleinen Molekülen basieren, hauptsächlich durch Aufdampfverfahren unter Vakuum hergestellt, was einen hohen Kosten- und Energieaufwand zur Folge hat [3, 4].

Die ersten organischen Solarzellen entstanden in den 1970er Jahren und bestanden aus einer organischen, photoaktiven Schicht zwischen zwei Elektroden [5]. Die Effizienzen dieser Solarzellen waren vernachlässigbar klein. Um die Effizienz weiter zu steigern wurden seither viele Entwicklungen vorgenommen. So wurde aus der Ein-Schicht-Solarzelle 1986 eine Zwei-Schicht-Solarzelle, bestehend aus einem organischen Akzeptormaterial und einem organischen Donatormaterial [6].

Ein großer Durchbruch wurde 1995 durch Yu et al. erreicht, welche die erste organische Bulk-Heteroübergang (BHJ)-Solarzelle entwickelt haben, in der das Akzeptor- und Donatormaterial miteinander vermischt wurden [7]. Diese BHJ-Solarzellen bestehen meist aus einem Polymer und einem Fullenderivat und werden über Druck- oder Schleuderverfahren hergestellt.

Neben diesen Strukturentwicklungen der Solarzellen wurden über die Zeit auch die verwendeten Materialien weiterentwickelt [8, 9]. Ein weiterer wichtiger Punkt zur Weiterentwicklung und Verbesserung der Solarzellen ist die Optimierung der Morphologie der BHJ-Schichten [9, 10, 11]. Dass diese Entwicklungen erfolgreich waren ist in Abbildung 1.2 anhand der Effizienzsteigerung in den letzten Jahren erkennbar. Mit dem Einsatz von *low-bandgap* Polymeren konnte die Effizienz der Solarzellen zum Beispiel bis auf 7,7% erhöht werden [12].



**Abbildung 1.2.:** Übersicht über Effizienzsteigerung von organischen Solarzellen bis 2013, Ausschnitt nach [13]



---

Dennoch gibt es weiterhin Probleme, die untersucht und behoben werden müssen. So sind organische Halbleiter meist instabil gegenüber Wasser und Sauerstoff. Dieses Problem kann mit einer sinnvollen Verkapslung gelöst werden und ist nicht Teil der hier vorliegenden Untersuchungen.

Ein weiteres Problem ist die immer noch relativ niedrige Effizienz. Zwar erreichen die organischen Solarzellen schon heute die für Anwendungen nötige Effizienz von über  $\approx 10\%$  [4, 1], es sind aber noch weitere Steigerungen möglich. So wurde zwar bisher viel an dem strukturellen Aufbau der Solarzellen, den verwendeten organischen Materialien und der Morphologie der Schichten verändert, aber ein wichtiger Punkt wurde bisher kaum beachtet. In organischen Halbleitern herrscht aufgrund der geringen Materialpermittivität eine hohe Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungen. Diese erhöht die Exzitonenbindung, die geminale Rekombination und die Rekombination freier Ladungsträger und behindert somit die Erzeugung freier Ladungsträger und den Ladungstransport in den Solarzellen.

Aus diesem Grund werden aktuell Forschungen zu Erhöhung der Permittivität organischer Halbleiter unternommen. So untersuchen Cho et al. organische Halbleiter mit polaren Seitenketten und die Gruppe um Sibel Y. Leblebici entwickelt organische high- $k$ -Komponenten [14, 15].

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein komplett anderer Ansatz gewählt. Anstatt die Permittivität durch Variation des organischen Halbleiters zu erhöhen, wird die effektive Permittivität durch die Integration von anorganischen, nichtleitenden, hoch permittiven (high- $k$ ) Nanopartikeln erhöht.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Organische Halbleiter

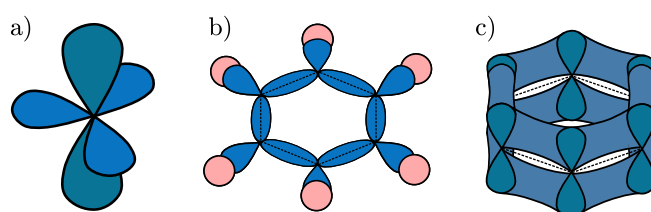
Organische Halbleiter sind schon lange Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. So beobachteten zum Beispiel Kallman und Pope 1959 den photovoltaischen Effekt in organischen Kristallen [16]. Einen Höhepunkt erreichte die Forschung um die organischen Halbleiter, als im Jahre 2000 Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa den Nobel Preis für Chemie „*for the discovery and development of conductive polymers*“ gewannen [17]. Ihre Arbeiten aus den 1970er Jahren behandelten speziell die Leitfähigkeit von synthetischen Polymeren [18, 19].

Aber was genau kennzeichnet eigentlich organische Materialien und Halbleiter?

Organische Festkörper sind Materialien, deren Hauptbestandteil Kohlenstoff ist. Während in der Anorganik überwiegend Atome die einzelnen Bausteine in Festkörpern bilden, definieren in der Organik Moleküle die Struktureinheiten. Die einzelnen Struktureinheiten in den Festkörpern sind aber nicht, wie in anorganischen Festkörpern, durch kovalente oder ionische Bindungen miteinander verbunden, sondern zwischen den Molekülen wirken Van der Waals - Wechselwirkungen. Dies hat ein anderes optisches, elektrisches und mechanisches Verhalten der organischen Festkörper zur Folge. Dadurch sind die Eigenschaften der Moleküle auch noch im molekularem Festkörper erkennbar. Es können dabei, wie in der Anorganik auch, Gläser, Polykristalle und Einkristalle gebildet werden.

Im Allgemeinen können organische Halbleiter in zwei Gruppen eingeteilt werden: die *small molecules*, oder auch kleine Moleküle, und die Polymere. Im Wesentlichen unterscheiden sich die beiden in der Art und Weise der Schichtherstellung. Kleine Moleküle können mittels thermischen Verdampfens aufgebracht werden. Polymere würden sich hierbei zersetzen, lassen sich dafür aber in Lösung bringen und werden mittels Aufschleuderverfahren oder Druckverfahren aufgebracht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur organische Materialien mit konjugierten  $\pi$ -Systemen als aktive Materialien verwendet. Konjugiert steht für alternierende Einfach- und Doppelbindungen. Die Diskussion im Folgenden bezieht sich auf diese Materialart. Diese werden durch polyzyklische, aromatische Verbindungen (z.B. Pentacen), Heterozyklen<sup>1</sup> (z.B. Thiophen), Polymere (z.B. Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)) und Fullerene, bzw. Fullerenderivate (z.B. [6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -Butansäure Methylester) vertreten.



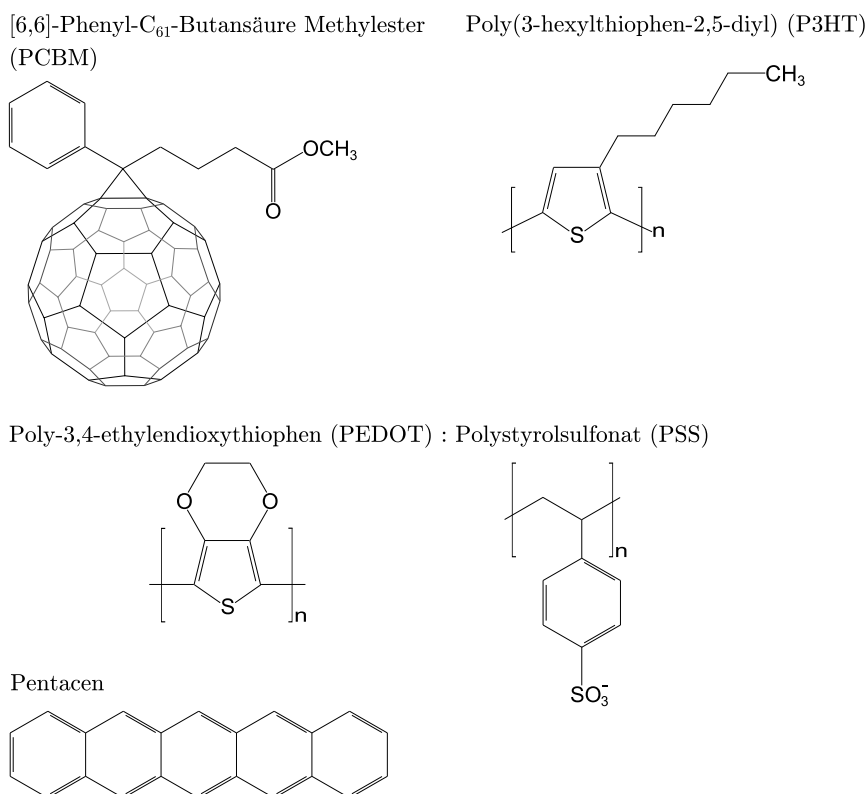
**Abbildung 2.1.:** Orbitale und Bindungen im Benzol a)  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom samt des senkrecht darauf stehendem  $p_z$ -Orbitals, b)  $\sigma$ -Bindungen über hybridisierte  $sp^2$ -Bindungen und c)  $\pi$ -Bindungen über  $p_z$ -Orbitale (nach [20, 21])

Zur Beschreibung der Moleküle und des Festkörperaufbaus wird im Folgenden Benzol ( $C_6H_6$ ) verwendet. Es besteht aus einem aromatischen Ring und lässt sich daher gut zum Beschreiben der Grundlagen verwenden, auch wenn es keine Bedeutung als organischer Halbleiter hat. In Abbildung 2.2 sind die Strukturbilder ausgewählter organischer Materialien dargestellt, die in Bauteilen wie Solarzellen oder Transistoren zum Einsatz kommen.

Das Grundgerüst bilden kovalent-gebundene,  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome (siehe Abbildung 2.1 a)), wobei jedes Kohlenstoffatom auch ein Wasserstoffatom bindet. Diese lokalisierten Bindungen sind  $\sigma$ -Bindungen und in Abbildung 2.1 b) skizziert. Die zusätzlich in den hybridisierten C-Atomen vorliegenden  $p_z$ -Orbitale stehen senkrecht auf der planaren Anordnung und bilden durch Überlappung mit dem  $p_z$ -Orbital des jeweiligen Nachbaratoms eine  $\pi$ -Bindung aus. Die Elektronen der  $\pi$ -Bindung sind delokalisiert über das Molekül verteilt (2.1 c)). Im Falle kleiner Moleküle breitet sich die Delokalisierung der Elektronen über die komplette Konjugationslänge aus [21, 20].

---

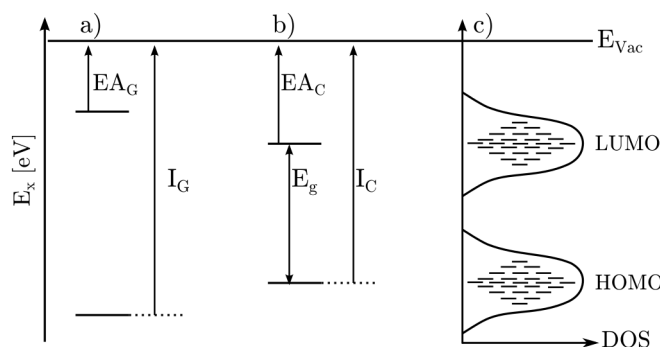
<sup>1</sup> In Heterozyklen werden ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Atome wie Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoff ersetzt.



**Abbildung 2.2.:** Strukturformeln ausgewählter organischer Materialien welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet werden

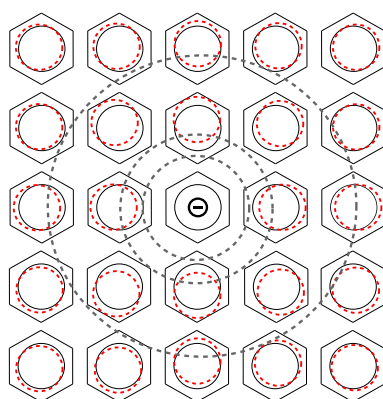
Die höchsten besetzten Zustände werden durch die  $\pi$ -Elektronen des bindenden Zustandes beschrieben. Man spricht in diesem Fall von dem höchsten besetzten Molekülorbital, dem HOMO (highest occupied molecular orbital). Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital wird kurz als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Es ist ein anti-bindender Zustand des  $\pi$ -Orbitals und wird häufig auch mit  $\pi^*$  bezeichnet. Ihre energetischen Lagen in Bezug auf das Vakuumenergieniveau sind in Abbildung 2.3 dargestellt und werden durch die Ionisierungsenergie  $I_{G,C}$  und die Elektronenaffinität  $EA_{G,C}$  bestimmt. Die Lücke zwischen HOMO und LUMO wird als Energielücke  $E_g$  bezeichnet.

Werden aus den einzelnen Molekülen kristalline Festkörper gebildet, bleiben die Lagen der Energieniveaus über jeweils ein Molekül lokalisiert bestehen. Dies führt dazu, dass die molekularen Eigenschaften auch im Festkörper erkennbar sind. Dennoch beeinflussen sich die Moleküle jedoch gegenseitig, wie durch E. A. Silinsh gezeigt [22]. So führt die elektronische Polarisierung der umgebenden Moleküle, wie in Abbildung



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung der Energieniveaus a) eines Moleküls in der Gasphase (Index G), b) eines organischen Kristalls (Index C) und c) Verteilung der Zustände nach GDM in einem amorphen, organischen Festkörper

2.4 dargestellt, zu einer Verschiebung der Energieniveaus um bis zu  $\approx 1,5$  eV. Ein zusätzliches Elektron sorgt für eine Polarisierung der umgebenden Moleküle indem dort die aromatischen Ringe verschoben werden (rote Kreise in Abbildung 2.4). Dieser Ladungsträger mit der Polarisierung seiner Umgebung wird auch als Polaron bezeichnet (graue Kreise in Abbildung 2.4). Die Verschiebung der aromatischen Ringe, führt anschließend zu einer molekularen Relaxation, d.h. Ausdehnung des Moleküls mit der zusätzlichen Ladung, und schließlich zur Gitterrelaxation, welche die Energieniveaus zusammen um  $\approx 0,1-0,2$  eV verschieben. Die Veränderung der Energieniveaus führt somit zu einer veränderten Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität.



**Abbildung 2.4.:** Veranschaulichung der elektronischen Polarisierung der Umgebung anhand eines hypothetischen, molekularen Festkörpers, bestehend aus Benzol. Die roten verschobenen Ringe verdeutlichen die Verschiebung des aromatischen Ringes, die grauen Kreise stehen für die Ausdehnung des Polarons, nach [22]

Oft liegen die Schichten jedoch nicht in kristalliner Form, sondern in amorpher Form vor. Die Unordnung in einer amorphen Schicht ist geprägt durch variierende Abstände zwischen den Molekülen. Durch die veränderten Abstände kommt es zu einer variierenden Polarisierbarkeit der Umgebung. Dies führt zu einer breiten Zustandsdichte-Verteilung (DOS ... density of states) der HOMOs und LUMOs (siehe Abbildung 2.32c)). In ungeordneten organischen Festkörpern, entspricht die Verteilung der lokalisierten Zustände einer Gauß-Verteilung (Gaußsches Unordnungsmodell, GDM) [22]:

$$DOS(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left(-\frac{[E_x - E_t]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

Hierin steht  $N_t$  für die Gesamtdichte der lokalen Zustände und  $E_x$  für die Energie in Abhängigkeit von der Peak-Position der Gaußverteilung  $E_t$ .  $\sigma_G$  entspricht dem gaußschen Verteilungsparameter, d.h. der Breite der Verteilung. Dieses Modell beschreibt nur die energetische Verteilung der Zustände. Da sich die Zustände aber gegenseitig beeinflussen, werden energetisch sehr hoch liegende Zustände nicht direkt neben energetisch sehr niedrig liegenden Zuständen vorkommen, dies wird durch das Modell der korrelierten Unordnung beschrieben.

Durch die Verteilung der Zustände wird der Ladungsträgertransport beeinflusst. Es wird ein thermisch aktivierter Hopping-Transport beobachtet, der auch als phononen-unterstützter Tunnel-Prozess bezeichnet wird, wie in Abbildung 2.5 abgebildet [23]. Dieser lässt sich in zwei Mechanismen zerlegen und wird als Hoppingtransport nach Miller-Abrahams bezeichnet [23, 24]. Der Ladungsübergang von einem Molekül zum Anderen erfolgt über einen isoenergetischen Tunnelprozess:

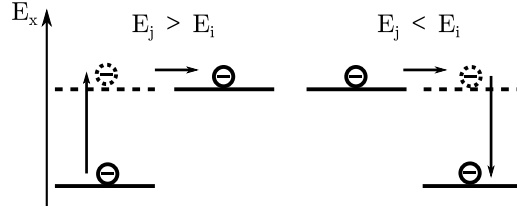
$$\nu = \nu_0 \exp(-2\alpha_{inv} R_{ij}) \quad (2.2)$$

Hierbei entspricht  $\nu$  der Transferfrequenz,  $\nu_0$  der Frequenz der Befreiungsversuche,  $\alpha_{inv}$  dem inversen Lokalisierungsradius, welcher ein Maß für die Ausdehnung des elektr. Zustandes ist, und  $R_{ij}$  dem Abstand zwischen beiden Molekülen, verrechnet mit dem relativen Gitterabstand [24]. Das Tunneln kann jedoch nur zwischen zwei Energieniveaus auf gleicher energetischer Lage erfolgen, sodass der weitere Mechanismus des Ladungsträgertransportes durch Phononenabsorption (oder Phononenemission) gekennzeichnet wird, die den Energieunterschied kompensiert. Dieser Schritt lässt sich

durch:

$$\nu \approx \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_b T}\right) \quad (2.3)$$

charakterisieren.



**Abbildung 2.5.:** Ladungsträgertransport in ungeordneten, organischen Festkörpern für die Fälle  $E_j > E_i$  und  $E_j < E_i$

In Abbildung 2.5 b) sind die beiden Schritte des Transportes in ungeordneten organischen Halbleitern, sowohl für Aufwärtssprünge ( $E_j > E_i$ ) als auch für Abwärtssprünge ( $E_j < E_i$ ), dargestellt. Das Miller-Abrahams Modell kombiniert die beiden Prozesse in Gleichung 2.4.

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_b T}\right) & \text{für } E_j > E_i \\ 1 & \text{für } E_j < E_i \end{cases} \quad (2.4)$$

Der Transport erfolgt nur durch freie Ladungsträger. Um freie Ladungsträger zu erzeugen muss Energie zugeführt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit geschieht dies über eine optische Anregung.

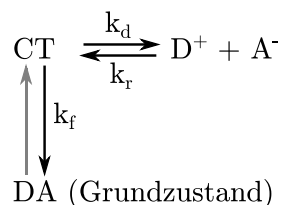
In organischen Festkörpern werden durch optische Anregung nicht direkt freie Ladungsträger erzeugt, sondern durch Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebundene, nach außen neutrale Elektron-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen [25, 26, 27]. Dies liegt an der geringen Permittivität der organischen Halbleiter und wird im Kapitel 2.2 näher erläutert.

Das zuerst entstandene Exziton kann auch als Frenkel-Exziton bezeichnet werden [26]. Im weiteren Verlauf kann dieses Exziton, durch die Übertragung des gebundenen Elektrons auf ein umliegendes Molekül, räumlichen getrennt werden [25]. Die Coulomb-Wechselwirkung bleibt aber weiterhin bestehen und es bildet sich ein sogenannter *charge transfer* Zustand CT aus [25, 26, 27]. Die räumliche Trennung des Exzitons



erfolgt bevorzugt wenn Akzeptor-Donator-Grenzflächen vorhanden sind. Für die Entstehung freier Ladungsträger, muss auch der *charge transfer* Zustand getrennt werden, indem die bestehende Coulomb-Wechselwirkung überwunden wird.

Vereinfacht ist die Generation freier Ladungsträger in Abbildung 2.6 dargestellt [28].



**Abbildung 2.6.:** Vorgänge bei der Dissoziation in freie Ladungsträger in Akzeptor-Donator-Systemen, nach [28]

Zuerst erfolgt die Anregung eines Elektrons aus dem Grundzustand  $\text{DA}^2$  in den *charge transfer*-Zustand CT. Durch Dissoziation des Exzitons mit der Rate  $k_d$ , können freie Ladungsträger, hier als  $\text{D}^+$  und  $\text{A}^-$  bezeichnet, entstehen.

Nach Braun wirkt der Generation von freien Ladungsträgern die Rekombination freier Ladungsträger zu Coulomb-gebundenen Exzitonen, mit der Rate  $k_r$ , und die Rekombination von Exzitonen zurück in den Grundzustand, mit der Zerfallsrate  $k_f$ , entgegen [28].

Die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung freier Ladungsträger lässt sich mit Gleichung 2.5 berechnen [29, 28]. Die Wahrscheinlichkeit ist abhängig von dem Abstand des gebundenen Elektron-Loch-Paares  $a$ , der Temperatur  $T$  und dem elektrischen Feld  $E$ .

$$P(a, T, E) = \frac{k_d(a, T, E)}{k_{a,T,E}(E) + k_f^3} \quad (2.5)$$

Die bereits erwähnte Rekombination von Ladungsträgern spielt für die Effizienz von Bauteilen eine enorme Rolle. Begrifflich unterscheidet man die Rekombination zum Beispiel in bimolekulare und molekulare Rekombination, wenn sich die Ladungsträger auf zwei verschiedenen Molekülen oder dem gleichen Molekül befinden. Eine weitere Variante zur Unterscheidung der Rekombination ist die Trennung in geminale und nicht-geminale Rekombination. Die geminale Rekombination entspricht der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares, welches aus dem gleichen Exziton, zum Beispiel

<sup>2</sup>Hier mit der Annahme eines Elektronendonator-Zustandes D und eines Elektronenakzeptor-Zustandes A.

durch Photoionisation, entstanden ist und welches immer noch miteinander in Coulomb-Wechselwirkung steht [31, 32]. Die nicht-geminale Rekombination bezeichnet im Gegensatz dazu die Rekombination von Ladungsträgern, welche nicht aus dem gleichen Exziton entstanden sind.

Bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts, hat Langevin die diffusionskontrollierte bimolekulare Rekombination freier, von einerander unabhängiger gegensätzlich geladener Ladungsträger untersucht. Er hat hierbei einen Zusammenhang zwischen Langevinschen Rekombinationsrate  $\gamma_{eh}$ , der Gesamtbeweglichkeit  $\mu_{ges}$ , der Elementarladung  $e$ , sowie der Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$  und der Permittivität des Mediums  $\epsilon_r$  hergestellt [24, 33]:

$$\gamma_{eh} = \frac{e\mu_{ges}}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.6)$$

Die Gesamtbeweglichkeit setzt sich aus der Beweglichkeit der Löcher  $\mu_h$  und der Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_e$  zusammen ( $\mu_{ges} = \mu_h + \mu_e$ ).

Weitergeführt hat die Untersuchung der Rekombinationsmechanismen unter anderem Onsager, der die Veränderung der Leitfähigkeit in schwachen Elektrolyten untersucht hat. Onsager betrachtet in [34] die relative Bewegung zweier gegensätzlich geladenen, freien Ladungsträger in einem Potential, welches durch Coulomb-Wechselwirkung und angelegtes Feld zustande kommt.

Werden bei der Anregung zuerst *charge transfer* Zustände erzeugt anstatt freier Ladungsträger, ist Onsagers Theorie nicht anwendbar [28]. Deshalb hat Braun die Theorie erweitert. Er betrachtet die Dissoziationsrate  $k_d$  in Abhängigkeit der Rekombinationsrate  $k_r$ , der Temperatur, des angelegten Feldes und der Bindungsenergie eines Elektron-Loch-Paares  $E_B$ , für den Fall von Ionen in Flüssigkeiten, aber auch für den Fall eines Materials mit geringer Permittivität. Für Halbleiter mit geringer Beweglichkeit entspricht die Elektron-Loch-Rekombinationsrate  $k_r$  der Langevin-Rekombinationsrate  $\gamma_{eh}$  (Gleichung 2.6). Somit kann die Dissoziationsrate mit Hilfe der Gleichung 2.8 berechnet werden.

$$k_d(E) = k_r \frac{3}{4\pi a^3} e^{-\frac{E_B}{kT}} \left[ 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots \right] \quad (2.7)$$

$$k_d(E) = \frac{e\mu_{ges}}{\epsilon_0\epsilon_r} \frac{3}{4\pi a^3} e^{-\frac{E_B}{kT}} \left[ 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots \right] \quad (2.8)$$

mit

$$b = \frac{e^3 E}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k^2 T^2} \quad (2.9)$$

Diese Gleichungen werden auch heute noch zur Charakterisierung der Rekombination genutzt [35, 36].

## 2.2. Coulomb-Wechselwirkung

Die Coulomb-Wechselwirkung ist eine elektrostatische Interaktion zwischen Ladungen. Die zwischen zwei Ladungen wirkende Coulomb-Kraft wird durch die Ladungen selbst ( $Q_x$ ), dem Abstand zwischen den Ladungen  $r_{12}$ , der Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$  und der relativen Permittivität des Mediums  $\epsilon_r$  definiert:

$$F_{Coulomb} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{12}^2} \quad (2.10)$$

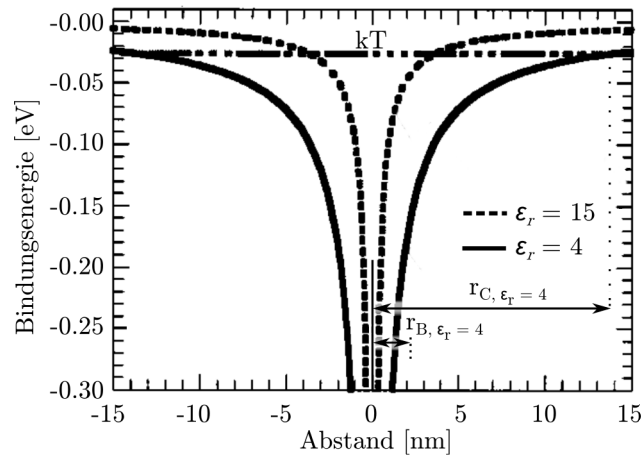
Die Coulomb-Wechselwirkung beeinflusst sowohl freie Ladungsträger während des Ladungstransportes als auch Elektron-Loch-Paare. Bei gegensätzlichen Ladungen bewirkt die Coulomb-Kraft eine Anziehung zwischen den Ladungen. So können beispielsweise freie Ladungsträger wieder rekombinieren, und Exzitonen (Elektron-Loch-Paare) erschwert in freie Ladungsträger getrennt werden.

Laut Gleichung 2.10 ist der einzige materialabhängige und damit beeinflussbare Parameter die relative Permittivität des Mediums. Um eine möglichst kleine Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern zu erreichen, muss  $\epsilon_r$  möglichst groß sein. Dies wird auch ersichtlich, wenn man sich die Rekombinations-Gleichung des vorangegangenen Kapitels betrachtet.

Gregg et al. und Gledhill et al. haben für ein organisches Material im Vergleich zu Si-

litzium in Simulationen des Coulomb-Potentials gezeigt, dass die Exzitonen-Bindungsenergie mit steigender relativer Materialpermittivität sinkt. Für die Fälle einer Materialpermittivität von  $\epsilon_r = 15$  und  $\epsilon_r = 4$  sind die Exzitonenbindungsenergien in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Elektron und Loch dargestellt [37, 38].

Es wird deutlich, dass in einem Material mit niedriger Permittivität ein wesentlich breiterer Coulomb-Potentialtopf entsteht, als im Falle der höheren Permittivität. Im Falle der relativen Permittivität von  $\epsilon_r = 15$ , ist der kritische Coulomb-Radius ( $r_c$ , oder auch Breite des Coulomb-Potentialtopfes) viel kleiner, als im Falle der niedrigen relativen Permittivität von  $\epsilon_r = 4$ . Des Weiteren besitzt das System mit einer erhöhten Permittivität eine Bindungsenergie, die energetisch kleiner ist als die thermische Energie, die bei Raumtemperatur vorliegt (ca. 25 meV). Daher werden im Falle  $\epsilon_r = 15$  Exzitonen direkt in freie Ladungsträger getrennt. Im Gegensatz dazu hat die Coulomb-Kraft im Falle der relativen Permittivität von 4 eine weitaus langwehreitigere Wirkung. D.h. es wird hier eine deutlich höhere Aktivierungsenergie benötigt um Exzitonen in freie Ladungsträger zu dissoziieren.



**Abbildung 2.7.:** Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch in Abhängigkeit des Abstandes, wobei das Loch bei 0 nm liegt und das Elektron beweglich ist für die Fälle verschiedener relativer Permittivitäten mit eingezeichnetem Bohrradius für  $\epsilon_r = 4$ , nach [37], [38]

In Tabelle 2.1 sind die statischen relativen Permittivitäten (Permittivitätszahlen) verschiedener Materialien aufgeführt. Die organischen Halbleiter besitzen deutlich geringere Permittivitäten als anorganische Halbleiter.

**Tabelle 2.1.:** Statische Permittivitätszahlen verschiedener Materialien bei Raumtemperatur<sup>4</sup>

Material	$\epsilon_r$	Quelle
SrTiO <sub>3</sub>	315	[39]
SiO <sub>2</sub>	3,9	[40]
Si	12,1	[41]
	11,9	[42]
Ge	16	[42]
Anthracen	2,6-4,1	[43]
Organik	3-4	[24]

Das heißt, dass Silizium mit einer relativen Permittivität von  $\epsilon_r \approx 12$ , eine Exzitonenbindungsenergie von 14,7 meV hat [44, 45, 41]. Die Exzitonenbindungsenergie liegt damit deutlich unter der thermischen Energie bei Raumtemperatur (ca. 25 meV), wodurch erzeugte Exzitonen direkt in freie Ladungsträger umgewandelt werden können. Die Exzitonenbindungsenergien von organischen Halbleitern liegen im Bereich von 0,05-1,4 eV [46], daher reicht hier die thermische Energie nicht aus um freie Ladungsträger zu erzeugen, wodurch die Elektron-Loch-Paare weiter über die Coulomb-Wechselwirkung miteinander verbunden sind.

Aber woher kommen die unterschiedlichen Permittivitäten der Materialsysteme?

Die relative Permittivität des Materials ist ein Maß für die Polarisierbarkeit des Materials, welche sich über die Verschiebung der delokalisierten Elektronenwolke beschreiben lässt [41]. Demnach sind anorganische Halbleiter mit ausgeprägten Bandstrukturen gut polarisierbar.

Im Gegensatz dazu sind organische Festkörper schlecht polarisierbar, da sich die Elektronenwolke nur molekular-begrenzt verschieben lässt. Für Polyene lässt sich die Polarisierbarkeit wie folgt berechnen [22]:

$$\alpha = \frac{8L^4}{3a_0\pi^2N} \quad (2.11)$$

Hier steht  $\alpha$  für die Polarisierbarkeit und  $a_0$  entspricht dem Bohrradius.  $L$  ist die Konjugationslänge und proportional zu  $N$ , der Anzahl der Wiederholeinheiten von Polyenen. Aus der Gleichung folgt: Je größer die Konjugationslänge, desto größer ist die Polarisierbarkeit.

Für organische Materialsysteme heißt das, um die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungen zu reduzieren, muss die Permittivität des Materials gesteigert werden.

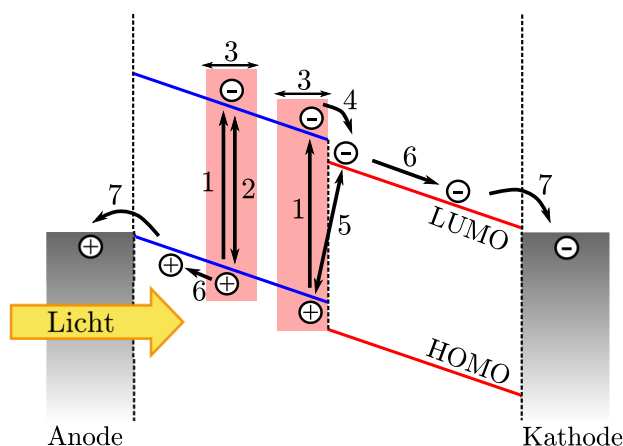
### 2.3. Organische Solarzellen

Für die Verwendung organischer Halbleiter in der Photovoltaik, ist es nötig, dass die organischen Halbleiter einen Photoeffekt aufweisen können. Dass dies in organischen Materialien möglich ist, haben Kallmann und Pope bereits 1959 entdeckt [16]. Dies bildet die Grundlage für die ersten Solarzellen mit einem organischen Halbleiter als aktives Material.

Die ersten organischen Solarzellen bestanden nur aus einer zwischen zwei Elektroden eingebetteten, organischen, halbleitenden Schicht, wie zum Beispiel einer Tetracen-Schicht zwischen Gold und Aluminium [5].

Ein-Schicht-Solarzellen weist ein deutliches Problem auf [6]. Aufgrund der niedrigen Permittivität der organischen Halbleiter, ist die Bindungsenergie der erzeugten Exzitonen sehr groß und es können nur schwer freie Ladungsträger erzeugt werden. Die Trennung der Exzitonen kann durch die geschickte Auswahl der Elektroden bevorzugt werden. Wenn der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektroden groß genug ist, können Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt werden [6, 25]. Aufgrund dessen, dass auch die getrennten Ladungsträger noch im gleichen Material vorhanden sind und auf ihrem Weg zu den Elektroden aufeinander treffen, kommt es zudem zu einer erhöhten Rekombination, welche die Effizienz der Ein-Schicht-Solarzelle beeinträchtigt [25].

Um die Exzitonentrennung zu erleichtern, wurde 1986 von Tang die Zwei-Schicht-Solarzelle entwickelt. Hier werden, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, zwei verschiedene organische Halbleiter verwendet. Einen Elektronenakzeptor, der freie Elektronen aufgrund der energetischen Lage seines LUMOs aufnimmt (Akzeptor) und zu der Kathode transportiert und einen Elektronendonator, der Löcher aufnimmt, bzw. die Elektronen abgibt (Donator) und freie Löcher zur Anode transportiert. Einfallendes Licht wird in beiden Halbleitern absorbiert und erzeugt Exzitonen (1). In Abbildung 2.8 ist dieser Vorgang zur vereinfachten Darstellung nur im Elektronendonator eingezeichnet. Die nach außen neutralen Exzitonen diffundieren in der Schicht (3). Erreichen sie die

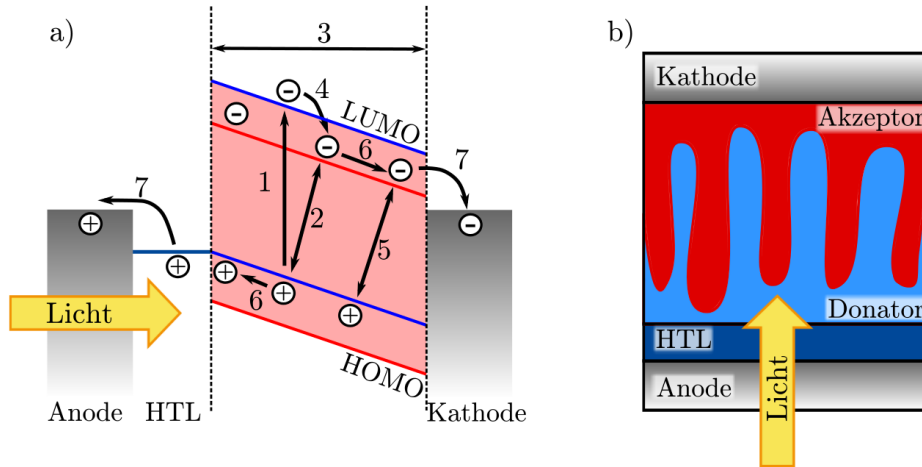


**Abbildung 2.8.:** Ablaufende Mechanismen in organischen Zwei-Schicht-Solarzelle, nach [47]

Akzeptor/Donator-Grenzfläche, können sie räumlich voneinander getrennt werden (4). Bei einer ausreichenden Differenz der Energieniveaus beider Halbleiter, können hierbei die Exzitonen auch in freie Elektronen und Löcher getrennt werden. Andernfalls bleiben beide Ladungen durch die langreichweitige Coulomb-Kraft weiter in Verbindung. Die freien Ladungsträger werden in den jeweiligen Halbleitermaterialien zu den Elektroden transportiert (6) und können dort extrahiert werden (7). Die erste so hergestellte Solarzelle bestand aus den organischen Schichten Kupfer-Phthalozyanin und einem Perylen-Derivat. Sie hatte eine Leistungskonversionseffizient von 0,95 % [6]. Dennoch bestehen auch hier Probleme, welche die Effizienz der Solarzelle stark beschränken. Die Exzitonen werden an der Grenzfläche zuerst nur räumlich getrennt und es besteht weiterhin eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungen. Das zweite Problem ist die geringe Diffusionslänge der Exzitonen in organischen Materialien, sie liegt bei  $\leq 20$  nm [48]. Demnach können nur in der Nähe der Grenzfläche erzeugte Exzitonen räumlich getrennt werden.

Das Problem der Diffusionslänge kann mit Verwendung eines Bulk-Heteroübergangs (BHJ) gelöst werden. Die hier ablaufenden Mechanismen sind in Abbildung 2.9 a) dargestellt. Das Akzeptor- und Donatormaterial bilden ein interperkolierendes Netzwerk aus, wie in Abbildung 2.9 b) skizziert. Die Größe der einzelnen Komponenten liegt im Bereich der Exzitonendiffusionslänge, verdeutlicht durch Bereich (3), sodass jedes erzeugte Exziton die Grenzfläche erreichen kann. Typische BHJ Solarzellen erreichen Effizienzen zwischen 3 % und 4 % [50, 51].

In bulk-Heteroübergang Solarzellen besteht die Anode meist aus einer auf Glas aufgetragenen, transparenten, leitfähigen Oxidschicht, wie zum Beispiel Indium-Zinnoxid



**Abbildung 2.9.:** Bulk-Heteroübergang Solarzellen a) ihre Funktionsweise und b) ihr Querschnitt, nach [49] und [47]

(ITO). Es folgt eine Schicht, die generierte Löcher zur Anode leitet und deshalb Lochtransportschicht (HTL) genannt wird. Sie besteht zum Beispiel aus PEDOT:PSS (Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat). Das besondere von PEDOT:PSS ist, dass es aus zwei Polymeren besteht, die miteinander vermischt sind und sich durch eine für organische Materialien, besonders hohe Leitfähigkeit auszeichnet (bis  $850 \text{ S/cm}$  [52, 53]). Die gute Leitfähigkeit kommt durch die Zusammensetzung des PEDOT:PSS zustande. Der anionische Sulfonsäure-Anteil des PSS oxidiert das PEDOT, welches damit ein p-dotiertes Polymer wird [54]. Es folgt die aktive Schicht, die aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT, Donator) und [6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -Butansäure Methyl ester (PCBM, Akzeptor) besteht. Auf die aktive Schicht wird Calcium als Elektrode gewählt. Calcium wird gewählt, weil ein besonders großer Unterschied zwischen der Calcium-Austrittsarbeit ( $\Phi_{Ca} = 2,87 \text{ eV}$ , [55]) und der Austrittsarbeit der ITO-Elektrode ( $\Phi \approx 4,7 \text{ eV}$  [56]) besteht. Dieser Unterschied sorgt für ein großes, internes elektrisches Feld, welches den Drift der Ladungsträger zu den jeweiligen Elektroden hervorruft [49].

Das zweite Problem der Zwei-Schicht-Solarzellen bleibt auch in den Bulk-Heteroübergang Solarzellen bestehen und betrifft die erschwerte Exzitontrennung in organischen Halbleitern (siehe Kapitel 2.2). Eine räumliche Trennung allein reicht nicht aus, um die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch zu überwinden.

Über eine geschickte Auswahl der Akzeptor- und Donatormaterialien kann eine Differenz der Energienniveaus geschaffen werden, die die Exzitontrennung unterstützt.

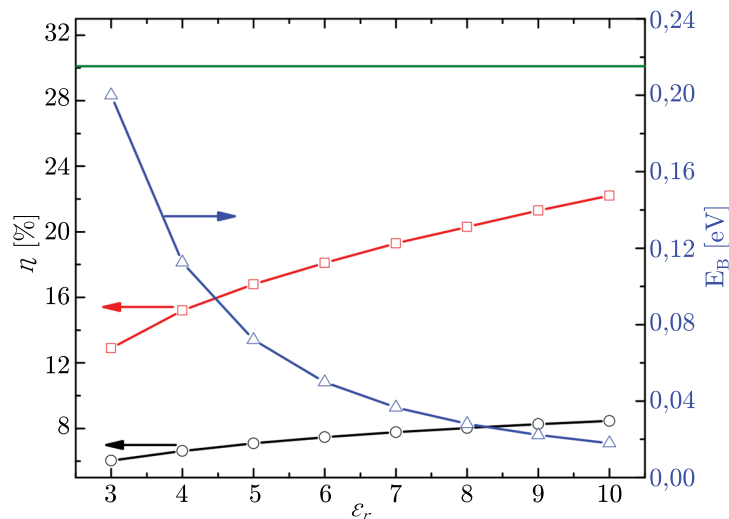


Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass eine bevorzugte Energiedifferenz für die Exzitonentrennung, einer gewünschten offenen Klemmspannung  $U_{oc}$  entgegenwirkt. Die offene Klemmspannung wird in Akzeptor-Donator-Systemen durch die Differenz der Quasiferminiveaus des Akzeptor-LUMOs und des Donator-HOMOs begrenzt [6, 57]. Das heißt, es muss ein Mittelweg zwischen der offenen Klemmspannung und der zur Trennung nötigen Differenz der Energieniveaus gefunden werden.

Durch die interperkolierende Struktur der beiden Halbleiter, kommt ein weiteres Problem hinzu. Durch das ineinander greifen der beiden Halbleitern, können sich die Ladungsträger während des Transportes zu den Elektroden begegnen und durch die Coulomb-Wechselwirkung wieder aneinander binden (5).

Zusammenfassend heißt dies, dass weiterhin das Problem der erhöhten Coulomb-Wechselwirkung in organischen Halbleitern besteht und dieses die Effizienz der Solarzellen auf zwei Wegen negativ beeinflusst. Zum einen verhindert die erhöhte Exzitonenebinungsenergie die Erzeugung freier Ladungsträger und zum anderen behindern sich freie Ladungsträger gegenseitig beim Transport zu den Elektroden.

Wie bereits im voran gegangenen Kapitel gezeigt, reduziert eine Erhöhung der Permittivität die Coulomb-Wechselwirkung. Koster et al. haben 2012 berechnet, welchen positiven Einfluss eine erhöhte Permittivität auf die Effizienz von Solarzellen haben kann [58].



**Abbildung 2.10.:** Einfluss der relativen Materialpermittivität auf die Effizienz von organischen Solarzellen (grüne Kurve: Shockley-Queisser Limit) [58]

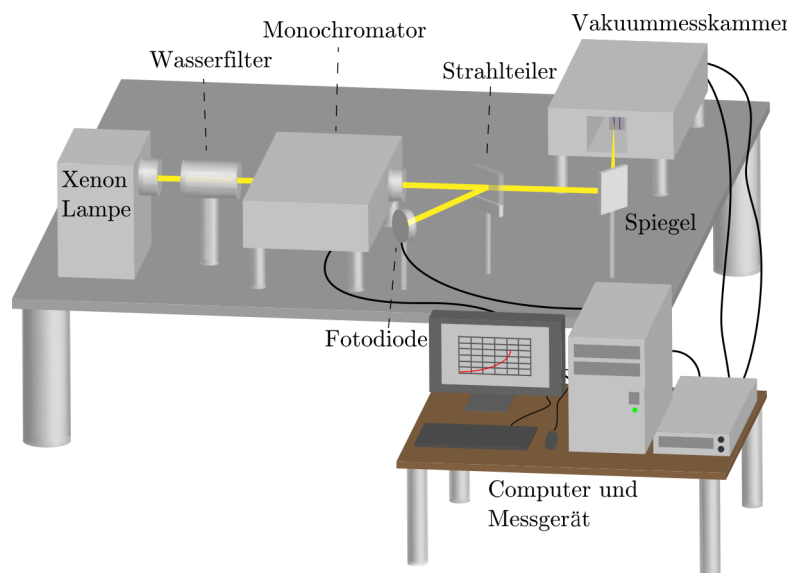
Abbildung 2.10 zeigt von Koster et al. erlangte Ergebnisse zur Abhängigkeit der Solarzelleneffizienz  $\eta$  von der relativen Materialpermittivität  $\epsilon_r$ . Die blaue Kurve zeigt die Abhängigkeit der Bindungsenergie  $E_b$  von der relativen Materialpermittivität. Mit Erhöhung der Permittivität steigt die Effizienz der Solarzelle von  $\approx 6\%$  für  $\epsilon_r = 3$  auf  $8,5\%$  für  $\epsilon_r = 10$  (schwarze Kurve). Im nächsten Schritt wurde der Offset zwischen den LUMOs beider Materialien reduziert. Das Ergebnis davon ist in der roten Kurve erkennbar. Die Effizienz der organischen BHJ-Solarzelle kann weiter erhöht werden und erreicht im Falle der Simulation von Koster et al. eine Effizienz von über  $20\%$  [58].

## 3. Experimentelle Grundlagen

### 3.1. Elektrische Dünnschichtcharakterisierung

#### Photoleitfähigkeitsexperimente an Dünnschichten

Mithilfe von Photoleitfähigkeitsmessungen an Pentacen-Dünnschichten kann der Einfluss der Permittivität verschiedener verwendeter Substrate auf die Ladungsträgererzeugung in der Schicht untersucht werden. Dafür werden Strom-Spannungs-Kennlinien im Dunkeln sowie unter Beleuchtung aufgenommen. Der Messaufbau für die Photoleitfähigkeitsmessungen ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1.:** Messaufbau zur Bestimmung des Einflusses der Permittivität auf die Erzeugung freier Ladungsträger [59]

Die Probe wird in die Vakuummesskammer eingebaut, um während der Charakterisierung einen Einfluss der Laborluft zu umgehen. Während der Messungen herrscht in der Kammer ein Druck von ca.  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar. Der Probenaufbau erfolgt an Luft oder unter Innertgas in einer Glovebox, um einen Kontakt mit Wasser und Sauerstoff zu vermeiden. Die Probe in der Messkammer wird mittels Zwei-Punkt-Messung mit einem Digitalmultimeter mit integrierter Spannungsquelle SMU 2612 von Keithley vermessen, wobei eine Spannung von 0-15 V durchlaufen wird.

Für die Hellkennlinien wird eine 75 W Xenon-Lichtquelle (Typ 6263, Newport) genutzt. Durch die Verwendung des Monochromatorsystems Cornerstone 260<sup>TM</sup> von Newport kann die Probe sowohl mit weißem Licht, als auch mit ausgewählten Wellenlängen, bestrahlt werden. Der Lichtstrahl wird außerdem durch einen Wasserfilter (LOT Oriel) geleitet um Infrarot-Strahlung aus dem Strahl zu filtern und somit eine Erwärmung der Probe zu verhindern. Nach dem Durchlaufen des Wasserfilters gelangt der Lichtstrahl durch die verglaste Öffnung der Messkammer auf die Probe. Die Dunkelkennlinie wird unter jeglichem Ausschluss von Licht aufgenommen.

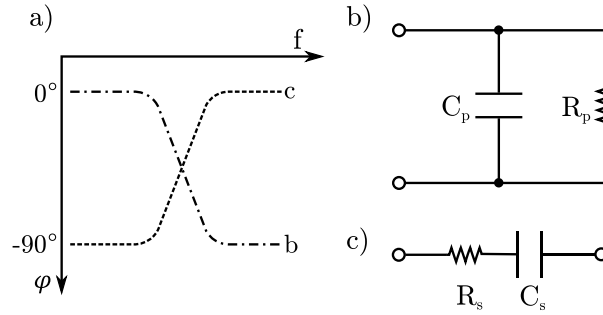
#### **Impedanzspektroskopie**

Im Rahmen der elektrischen Charakterisierung von Dünnschichten wird die Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der Permittivität verschiedener Schichten genutzt. Die Proben werden in Stickstoffatmosphäre mithilfe des Halbleiterparameteranalysator SCS 4200 von Keithley vermessen. Dies erfolgt sowohl spannungs- als auch frequenzabhängig, in einem Spannungsbereich von  $-1$  V bis  $1$  V und einem Frequenzbereich von 10 kHz bis 10 MHz.

Für die Interpretation des Frequenz-Phasen-Verhaltens werden einfache Ersatzschaltbilder verwendet (Abbildung 3.2). Als Möglichkeiten dafür wird hier die einfache Parallel- oder die Reihenschaltung gewählt [60]. Bei der Parallelschaltung von Kondensator  $C_p$  und Widerstand  $R_p$  (Abbildung 3.2 b), ist bei niedrigen Frequenzen die Impedanz des Kondensators so hoch, dass der Strom hauptsächlich über den Parallelwiderstand fließt. Bei hohen Frequenzen kann der Parallelwiderstand vernachlässigt werden. Am Kondensator beträgt die Phasenverschiebung  $\varphi =$  zwischen Strom und Spannung  $-90^\circ$ .

Im Gegensatz dazu, überwiegt bei einer Reihenschaltung (Abbildung 3.2 c), bei hohen Frequenzen, der in Reihe geschaltete Widerstand. Hier wird bei niedrigen Frequenzen

die Impedanz des Kondensators sehr viel größer als der Reihenwiderstand  $R_s$  und bestimmt somit das Messverhalten. Die Phasenverschiebung von  $-90^\circ$  wird hier also bei niedrigen Frequenzen erreicht. Die Messung des frequenzabhängigen Phasenwinkels ist somit essentiell für die weiteren kapazitiven Messungen und muss für die Bestimmung der Kapazität  $|90|^\circ$  betragen.



**Abbildung 3.2.:** Modelle zur Charakterisierung und Vermessung von Kondensatoren a) ideales Frequenz-Phasen-Verhalten in doppelt-logarithmischer Auftragung und b), c) einfache Ersatzschaltbilder für Kondensatoren (b) Parallelschaltung und c) Reihenschaltung)

Über die gemessene Kapazität  $C$  kann die relative Permittivität  $\epsilon_r$  der Schicht bestimmt werden:

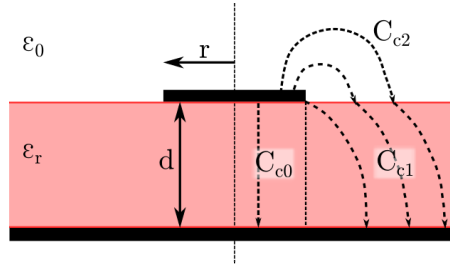
$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (3.1)$$

Um die Permittivität einer Schicht zu bestimmen, werden Proben mit einer Kondensatorkonfiguration aufgebaut (siehe Kapitel 6.3).

Für die Berechnung der Permittivität müssen sowohl die Schichtdicke  $d$  als auch die Fläche  $A$  bekannt sein.  $\epsilon_0$  entspricht der elektrischen Feldkonstante und beträgt  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ .

Werden *Top*- und *Bottom*-Elektroden verwendet, die unterschiedlich groß sind, tritt ein Streufeld auf welches die gemessene Kapazität beeinflusst [61, 62, 63]. Die möglichen Streuungen sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Aus diesem Grund muss die gemessene Gesamtkapazität  $C_{\text{gesamt}}$  um die Kapazität des Streufeldes in der aktiven Schicht  $C_{c1}$  und die Kapazität des Streufeldes außerhalb



**Abbildung 3.3.:** Teilkapazitäten bei der Verwendung zweier unterschiedlicher Elektrodenflächen und dem dadurch entstehenden Streufeld, nach [61]

der aktiven Schicht  $C_{c2}$  korrigiert werden [61]:

$$C_{c0} = C_{gesamt} - C_{c1} - C_{c2} \quad (3.2)$$

mit

$$C_{c2} = 2\epsilon_0 r \ln \left( 2\pi e \frac{r}{d} \right) \quad (3.3)$$

$$C_{c1} = 2\epsilon_0 \epsilon_r r \ln 4 \quad (3.4)$$

Die korrigierte Kapazität  $C_{c0}$  entspricht dann der Kapazität, die zur Bestimmung der Permittivität verwendet wird.

## 3.2. Spektroskopische Untersuchungen

### UV-VIS Spektroskopie

Für Experimente mit photoinduzierten Prozessen ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung in der aktiven Schicht enorm wichtig. Im Rahmen der Arbeit werden für die Untersuchung der Absorption Transmissions- und Reflexionsmessungen durchgeführt. Dies erfolgt mittels UV-VIS-Spektroskopie an dem Gerät UV-2500 von Shimadzu. Reflektive Messungen werden mithilfe einer Ulbricht-Kugel durchgeführt, um Verluste durch diffuse Streuung an den Schichten zu vermeiden.

Die Charakterisierung erfolgt in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm mit einer spektralen Spaltbreite des einfallenden Strahls von 5 nm.

#### Photoelektronen-Yield-Spektroskopie

Ein wichtiger Parameter für die Interaktion von Schichten und Substraten miteinander ist die Austrittsarbeit  $\Phi$ , da sie bestimmt, wie viel Energie benötigt wird um ein Elektron anzuregen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Austrittsarbeit mithilfe der Photoelektronen-Yield-Spektroskopie, oder auch AC-2 Spektroskopie genannt, ermittelt. Es wird hierfür das Photoelektronenspektrometer AC-2 der Firma RKI Instruments genutzt. Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) wird die Probe einem elektromagnetischen Strahl (hier UV-Strahlung, 3,4-6,2 eV) ausgesetzt. Wird die eingestrahlte Energie größer als die Austrittsarbeit der Probe, werden Photoelektronen erzeugt und freigesetzt, die anschließend detektiert werden können. Im Gegensatz zu der üblichen PES, wird die AC-2 PES nicht im Vakuum sondern in Luft durchgeführt. So ionisieren erzeugte Photoelektronen Sauerstoffmoleküle, die dann Stickstoffmoleküle ionisieren. Dies führt zu einer Elektronenlawine, welche als elektrischer Puls detektiert wird. Die Erzeugung einer Elektronenlawine hat den Vorteil, das Photoelektronen mit geringer Energie detektiert werden können [64].

Die Photoelektronen-Yield-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit von Dr. Thomas Kugler bei Cambridge Display Technology durchgeführt.

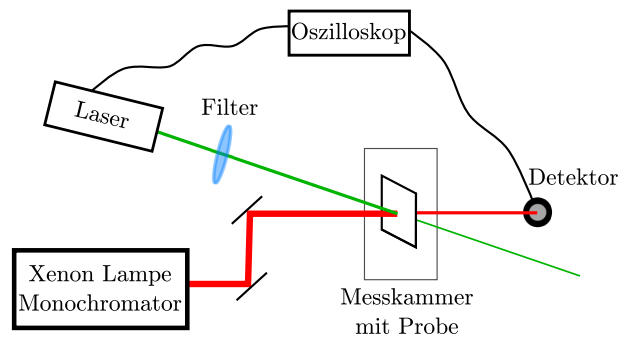
#### Transiente Absorption

Mit transienten Absorptionsmessungen kann das Rekombinationsverhalten angeregter Ladungsträger in der Bulk-Heteroübergang-Schicht untersucht werden. Dafür werden Ladungsträger mit einem *Pump*-Strahl-Impuls (Anregungsstrahl) angeregt und ein kontinuierlich einfallender *Probe*-Strahl (Abfragestrahl) wird transmittiert [65]. Der *Probe*-Strahl besitzt eine kleinere Energie als die Bandlücke des Halbleiters und wird dadurch nur teilweise absorbiert, wenn bereits Ladungsträger angeregt wurden oder wenn Bandlückenzustände vorliegen, was hier jedoch vernachlässigt wird. Mit zunehmender Rekombination der Ladungsträger nimmt daher die Transmission des *Probe*-Strahles wieder zu, bis sie schließlich bei vollständiger Rekombination der Ladungsträger ihren Ausgangswert wieder erreicht [66]. Es ergibt sich dadurch eine zeitabhängige

Veränderung der optischen Dichte  $\Delta OD$ .

$$\Delta OD = \log_{10} \frac{I_0}{I_a} \quad (3.5)$$

Die Änderung der optische Dichte  $\Delta OD$  ergibt sich aus der gemessenen Intensität  $I_0$  der Transmission ohne Absorption, beziehungsweise geringer Absorption im Falle von Bandlückenzuständen, und der Intensität der Transmission nach Absorption  $I_a$  des *Probe*-Strahls [67].



**Abbildung 3.4.:** Messaufbau für die transiente Absorption

Ein vereinfachtes Schema des Messaufbaus ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur. Für das durchgeführte Experiment hat der *Pump*-Strahl eine Wellenlänge von 532 nm (Nd:YAG Laser), einen Spotdurchmesser von 6 mm und einer Impulsdauer von 7 ns. Der kontinuierlich einfallende *Probe*-Strahl besitzt eine Wellenlänge von 977 nm. Als Detektor dient eine Silizium-Diode. Mit Hilfe eines Oszilloskopes mit einer Bandbreite von 250 MHz wird das Signal-Rausch Verhältnis durch die Mittelung über 2048 Messungen maximiert. Für intensitätsabhängige Messungen wird der *Pump*-Strahles durch verschiedene Filter abgeschwächt (Tabelle 3.1).

Die transienten Absorptionsmessungen wurden durch Julia Kern der Arbeitsgruppe von Dr. Carsten Deibel und Prof. Vladimir Dyakonov am Institut Experimental Physik VI der Universität Würzburg durchgeführt.



**Tabelle 3.1.:** Filterstufen des *Pump*-Strahles für transienten Absorptionsmessungen

Filter	relative Transmission	transmittierte Fluenz [ $\frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$ ]
0	1,00	26,5
1	0,55	14,6
2	0,32	8,6
3	0,13	3,4
4	0,06	1,6
5	< 0,01	$\approx 0,27$

### 3.3. Strukturanalyse der Dünnschichten

Ein wichtiger Punkt in der Charakterisierung von aktiven Schichten ist die Struktur selbiger. Unterscheiden lassen sich die verschiedenen Methoden in bildgebende Strukturuntersuchungen und Röntgenstrukturuntersuchungen. Die unterschiedlichen Varianten werden im Folgenden ausgeführt.

#### 3.3.1. Bildgebende Strukturanalyse

Die bildgebende Strukturanalyse wird im Rahmen der Arbeit verwendet, um die Topographie organischer Schichten, Dicken verschiedener Schichten und die Nanopartikelverteilung in der aktiven Schicht zu untersuchen. Dabei kommen die folgenden Methoden zum Einsatz.

Für die Bestimmung der Dicken verschiedener Schichten wird ein **Profilometer** verwendet. Es kommt das Profilometer XP-200 der Firma Ambios Technology zum Einsatz. Für die Messungen drückt die Messspitze mit einem Gewicht von lediglich 0,03 mg auf die Probe, um weiche, organische Schichten nicht zu zerstören.

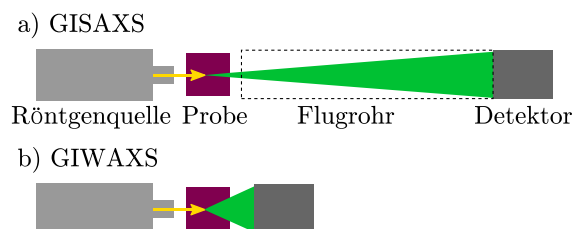
Mithilfe eines **Rasterkraftmikroskopes** (AFM) können weitere Topographieuntersuchungen durchgeführt werden. Dafür wird das AFM Multimode<sup>TM</sup>SPM der Firma Veeco im Nicht-Kontakt-Modus eingesetzt. Es kann sowohl die Topographie abgebildet werden, als auch die Rauheit und die Schichtdicke von Dünnschichten bestimmt werden. Für die Extraktion der Schichtdicken wird die Software WSXM verwendet, welche von Horcas et al. entwickelt wurde [68].

Die Größenverteilung und die Verteilung der Nanopartikel in den Schichten wird mittels **Rasterelektronenmikroskopie** (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Dafür kommt das REM JSM 7500 F der Firma JEOL und ein angekoppelter EDX-Detektor (XFlash 5030) der Firma Bruker zum Einsatz.

#### 3.3.2. Röntgenstrukturuntersuchungen

Für genaue Aussagen über die Struktur reichen die Topographieuntersuchungen nicht aus, weshalb auch morphologische Untersuchungen des Bulks notwendig sind. Für morphologische Untersuchungen organischer Dünnschichten werden Röntgenbeugungsexperimente verwendet. Es werden hier zwei Röntgenstreuungsexperimente mit streifenförmigem Einfall verwendet: Zum einen die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering = GISAXS) und zum anderen die Weitwinkel-Röntgenstreuung (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering = GIWAXS). Mit den GISAXS-Messungen lassen sich Strukturen im Bereich von 10 nm bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  auflösen, d.h. es werden Informationen über die Phasenseparation in der Schicht detektiert. Mithilfe von GIWAXS-Untersuchungen lassen sich hingegen Informationen über die Kristallinität und die Gitterkonstanten auf molekularer Ebene ermitteln. Es können Auflösungen von 0,25 nm bis 5 nm erreicht werden [69, 70].

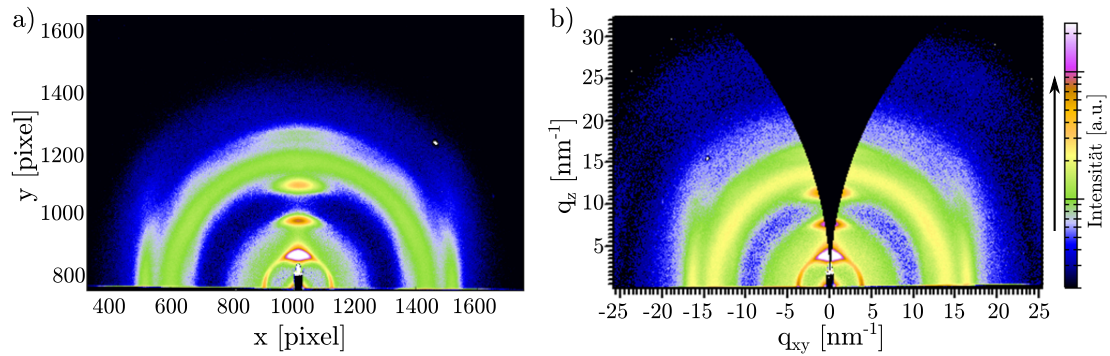
Beide Untersuchungen (GIWAXS und GISAXS) der Proben des Types A, B und C (siehe Tabelle 6.6) erfolgen an dem Messaufbau BW4, Doris III am Deutschen Elektronen Synchrotron DESY in Hamburg. Die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung beträgt 0,138 nm und hat eine Strahlgröße von  $36 \times 19\text{ }\mu\text{m}^2$ . Zur Aufnahme der diffusen Streuung wird ein hochauflösender MarCCD 165 Flächendetektor verwendet. Die gemessenen Daten werden mit den Messdaten einer PEDOT:PSS-Probe korrigiert, um ausschließlich die zu charakterisierende Schicht zu untersuchen.



**Abbildung 3.5.:** Vereinfachtes Schema für a) GISAXS und b) GIWAXS-Messungen, nach [71]

Die Messungen finden an Luft statt, wobei der Strahl bei den GISAXS-Messungen, nach dem Kontakt mit der Probe, eine evakuierte Flugröhre durchläuft (Abbildung 3.5 a)). GIWAXS und GISAXS unterscheiden sich hauptsächlich im Proben-Detektorabstand, welcher bei den GISAXS-Messungen 235 cm und bei den GIWAXS-Messungen 10,5 cm beträgt. Der Einstrahlwinkel liegt für beide Messmethoden über dem kritischen Winkel der Materialien, er unterscheidet sich nur geringfügig für GIWAXS und GISAXS:  $0,18^\circ$  bzw.  $0,3^\circ$ . Für GIWAXS ist ein geringerer Winkel gewählt, um das Signal des Substrates zu reduzieren. Eine vereinfachte schematische Darstellung beider Methoden ist in Abbildung 3.5 nach Ref. [71] skizziert. Weiterhin wird ein *Beam-stop* verwendet, siehe Abbildung 3.9, um den Detektor vor dem einfallendem und dem gespiegelt reflektiertem (*specular reflected*) Strahl zu schützen und so eine Sättigung zu verhindern [72].

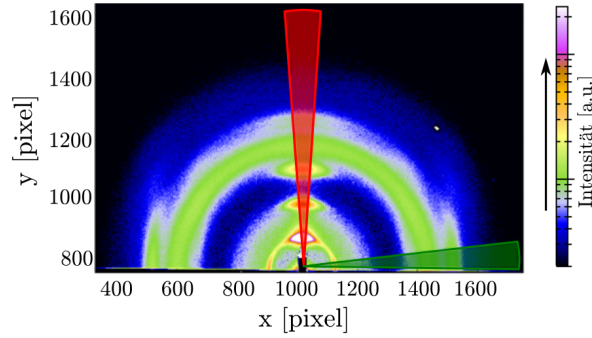
Es werden während der Messungen Pixelgraphiken aufgenommen (Abbildung 3.6 a)), welche dann über eine geometrische Umwandlung in Daten des  $q$ -Raums überführt werden können, wie zum Beispiel in Abbildung 3.6 b) für GIWAXS und in Abbildung 3.9) für GISAXS dargestellt. Statt der Darstellung im  $q$ -Raum wäre auch eine Darstellung der Intensität über den Austrittswinkel  $\alpha_f$  und den horizontalen Streuwinkel  $\psi_f$  des gestreuten Röntgenstrahls möglich. Da für die Auswertung der Morphologie jedoch die Längenskala notwendig ist, werden im Rahmen dieser Arbeit nur Messdaten als Funktion von  $q_i$  (i...  $x, y, z$ ) dargestellt.



**Abbildung 3.6.:** 2D-Darstellungen der GIWAXS-Messungen a) Messdaten wie mit dem 2D-Detektor aufgenommen und b) Messdaten dargestellt als Funktion von  $q_{xy}$  und  $q_z$

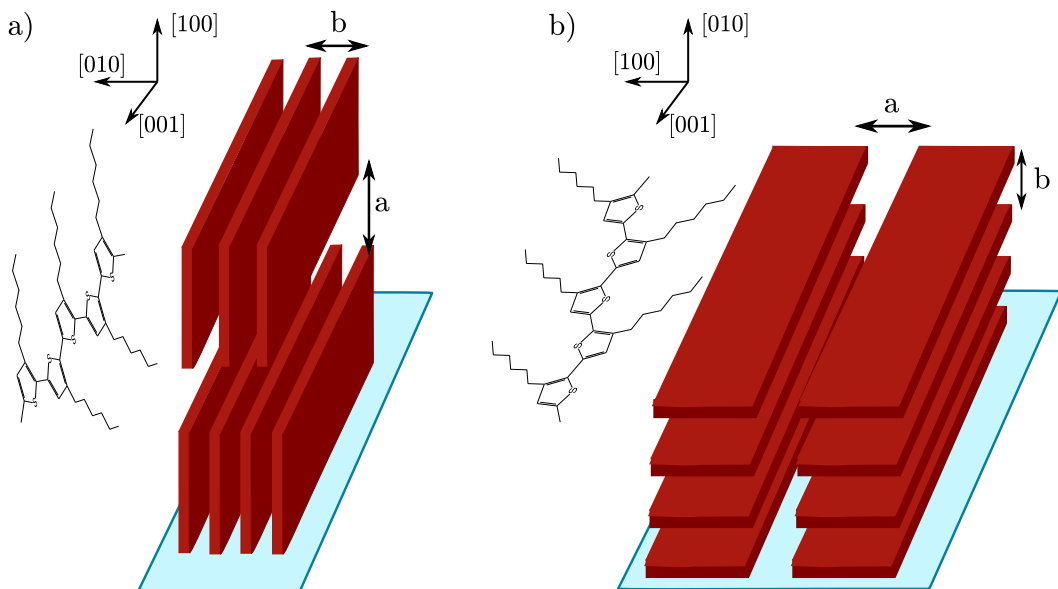
In den GIWAXS-Graphen sind Bragg-Peaks sichtbar (Abbildung 3.7). Intensitätsmaxima stehen für eine Vorzugsrichtung im Wachstum der Struktur. Bilden die Bragg-Reflexe eine Ringstruktur aus, besitzen sie keine Vorzugsorientierung. Für eine weitere

Auswertung, um zum Beispiel eine Verschiebung der Intensitätsmaxima festzustellen, werden in die Pixel-Graphiken sogenannte *Cake Cuts* gelegt (Abbildung 3.7). Es werden die Daten in horizontaler (grüner Bereich,  $2-12^\circ$ ) und vertikaler (roter Bereich,  $85-95^\circ$ ) Richtung integriert.



**Abbildung 3.7.:** 2D-Darstellung der GIWAXS-Messdaten mit *Cake Cut*-Bereichen, nach [73, 74]

Die integrierten Daten können dann als Intensitätsprofilen dargestellt werden, wodurch sich die Abstände zwischen den Strukturen bestimmen lassen. Außerdem kann über die Ausprägung der Bragg-Reflexe in vertikaler und horizontaler Richtung eine Vorzugsorientierung in Bezug auf das Substrat in der Schicht bestimmt werden.

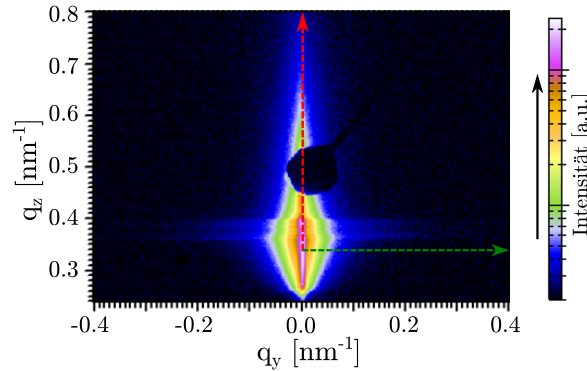


**Abbildung 3.8.:** Lamellare Anordnung von P3HT in a) *Edge-on*- und b) *Face-on*-Orientierung

Für das Beispiel Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) sind solche Vorzugsorientierungen in Abbildung 3.8 dargestellt. Es existieren für P3HT die *Edge-on*- und *Face-on*-Orientierung. Diese Orientierungen beziehen sich auf die konjugierten Ebenen des P3HTs (rote Lamellen), wobei die Anordnungen der P3HT-Ketten in den Ebenen ebenfalls in Abbildung 3.8 dargestellt sind.

Der Abstand der Polymer-*backbones* entspricht der Gitterkonstante  $a$  und der Abstand zwischen den konjugierten Ebenen entspricht der Gitterkonstante  $b$ . Des weiteren werden die Kristallrichtungen  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$  ebenfalls in der Abbildung 3.8 verdeutlicht.  $[100]$  entspricht der Richtung entlang der Polymerseitenketten,  $[010]$  entspricht der Richtung senkrecht zu den konjugierten Ebenen und  $[001]$  entspricht der Richtung entlang der Polymer-*backbones* [75, 76].

Der  $[010]$ -Richtung kommt eine weitere Bedeutung hinzu. Sie entspricht dem  $\pi - \pi$ -Stacking der Polymere und in dieser Richtung erfolgt der Ladungstransport am Effizientesten [76]. Für den Ladungstransport in Solarzellen, wie im Kapitel 2.3 beschrieben, heißt das, dass eine *Face-on*-Anordnung der P3HT-Lamellen bevorzugt wird.



**Abbildung 3.9.:** 2D-Darstellung der GISAXS-Messdaten mit *line cuts* in vertikaler und horizontaler Richtung, nach [73, 74]

Für die Auswertung der GISAXS-Messungen werden ebenfalls Schnitte durchgeführt, sogenannte *Line Cuts*, wie in Abbildung 3.9 verdeutlicht. Diese werden aber nicht über die Pixel-Daten integriert, sondern bilden als Liniendiagramm die Intensität in Abhängigkeit von  $q_j$  ( $j \dots y, z$ )<sup>1</sup> ab. Die Messungen können in vertikaler Richtung (*Detector Cut*, roter Pfeil) und in horizontaler Richtung (*Out-of-plane Cut*, grüner Pfeil) genauer betrachtet werden. Aufgrund der Symmetrie der Messungen, muss der horizontale Schnitt nicht in beide Richtungen von  $q_y = 0$  erfolgen.

<sup>1</sup> $q_x$  kann aufgrund der kleinen Winkel vernachlässigt werden

Im Rahmen der Arbeit werden nur Schnitte in horizontaler Richtung betrachtet, was Aufschluss über die Strukturen, welche parallel zum Substrat angeordnet sind, gibt. Die Liniendiagramme werden im Allgemeinen für Winkel im Bereich der kritischen Winkel<sup>2</sup> der verwendeten Materialien analysiert [74], in P3HT:PCBM-Systemen entspricht das dem kritischen Winkel von [6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -Butansäure Methylester (PCBM), welcher bei  $0,16^\circ$  liegt.<sup>3</sup>

Umso schärfer Schultern im Liniendiagramm ausgebildet sind, umso besser lassen sich die Graphen analysieren. Die Schultern der Intensitätsverteilung können mittels Form- und Struktur Faktoren analysiert werden. Formfaktoren definieren die Geometrie der vorliegenden Strukturen [77], für P3HT:PCBM-Systeme werden hierfür üblicherweise Zylinder verwendet [74]. Struktur Faktoren definieren die Abstände zwischen den Strukturen [77]. Beide Faktoren werden superpositioniert, um die Schultern zu analysieren [78]. Daraus folgt, dass über die Position und Ausbildung der Schultern der Intensitätskurve eine Aussage über die Größe und Verteilung vorliegender Strukturen getroffen werden kann.

Durchgeführt werden die Röntgenstrukturuntersuchungen und die zugehörigen Datenmodellierungen von Dr. Eva M. Herzig (Munich School of Engineering, Technische Universität München) der Arbeitsgruppe von Prof. P. Müller-Buschbaum (Technische Universität München, Lehrstuhl für Funktionelle Materialien, Physik-Department) in Zusammenarbeit mit Jan Perlich (DESY, Hamburg).

## 3.4. Solarzellen

Eines der Ziele dieser Arbeit ist die Verwendung von high- $k$ -Hybridschichten als aktive Schicht in Solarzellen.

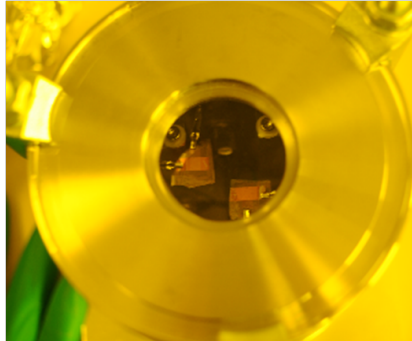
Um hergestellte Solarzellen zu charakterisieren, wird ein Aufbau benötigt, der die sauerstoff- und wasserempfindlichen Schichten schützt und dennoch einen elektrischen Anschluss und eine Beleuchtung der Solarzellen gewährleistet. Dafür werden die Proben, welche im Rahmen der Experimente nicht verkapselt werden, in einer mit Stickstoff gefüllten Messkammer vermessen. Der Einbau der Proben in die Messkammer

---

<sup>2</sup>Der kritische Winkel bezieht sich auf die Totalreflexion des einfallenden Strahls.

<sup>3</sup>entspricht  $q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)) \approx 0,36 \text{ nm}^{-1}$

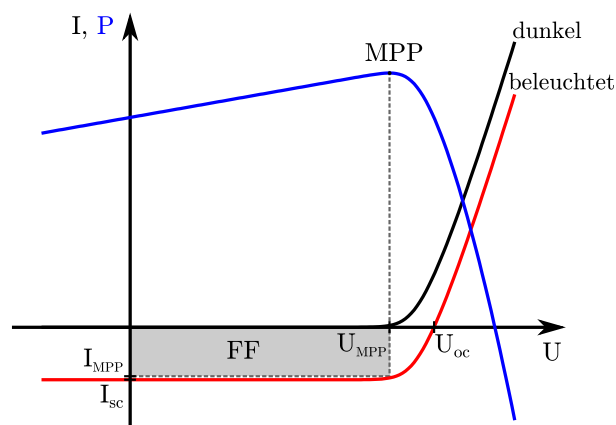
erfolgt in der Glovebox. In Abbildung 3.10 sind zwei in die Messkammer eingebaute Proben dargestellt.



**Abbildung 3.10.:** Messkammer zur Charakterisierung von Solarzellen mit zwei eingebrachten und kontaktierten Solarzellen.

Die Beleuchtung der Solarzellen erfolgt mit Hilfe des Sonnensimulator WXS-155S-10 der Firma Vacom, welcher auf AM1.5 (*air mass*) standardisiert ist. Eine Luftmasse von AM1.5 entspricht einem Einstrahlwinkel der Sonnenstrahlen auf die Erde von  $\approx 48^\circ$ . Die Strahlungsleistung wird zusätzlich auf  $1000 \text{ W/m}^2$  ( $P_{in} \cdot A^{-1}$ ) festgelegt und entspricht annähernd der Strahlungsleistung der Sonne bei AM1.5.

Die Charakterisierung der Solarzellen erfolgt bei Raumtemperatur, d.h. bei ca.  $21^\circ\text{C}$ . Die elektrische Ansteuerung und Messung erfolgt mittels einer SMU 238 der Firma Keithley.



**Abbildung 3.11.:** Kennlinien und Kennwerte idealer Solarzellen: Dunkelkennlinie (schwarz), beleuchtete Kennlinie (rot), Leistungskurve (blau) und Füllfaktor (grau)

Es werden sowohl die Kennlinien im Dunkeln (schwarze Kurve in Abbildung 3.11), als auch unter Beleuchtung (rote Kurve in Abbildung 3.11) aufgenommen und die Leistung der beleuchteten Kurve bestimmt (blaue Kennlinie, Abbildung 3.11). Aus den Kennlinien lassen sich dann typische Solarzellenparameter ablesen:

- Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  und Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$
- Leerlaufspannung  $U_{oc}$
- Punkt maximaler Leistung MPP inklusive der zugehörigen Strom- und Spannungswerte ( $I_{MPP}$ ,  $U_{MPP}$ )

Mithilfe der somit bestimmten Parameter lassen sich dann Füllfaktor  $FF$ , welcher als Qualitätsmerkmal einer Solarzelle angenommen wird und im Idealfall 1 entspricht,

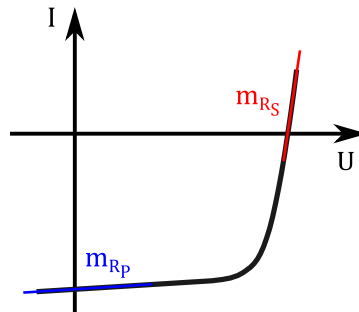
$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (3.6)$$

und Wirkungsgrad  $\eta$

$$\eta = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{P_{in} \cdot A^{-1}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot U_{oc}}{P_{in} \cdot A^{-1}} \quad (3.7)$$

bestimmen.

Nach Goetzberger et al. können anhand der Steigungen in der I-U-Kennlinie der beleuchteten Probe (siehe Abbildung 3.12), der Parallelwiderstands  $R_P$  und der Serienwiderstandes  $R_S$  abgeschätzt werden [79].



**Abbildung 3.12.:** Beleuchtete I-U-Kennlinie zur Bestimmung von Parallel- und Serienwiderstand



Die Widerstände können über die Anstiege  $m_{R_x}$  des jeweiligen Kurvenabschnittes mit

$$R_S = \left( \frac{\partial I}{\partial U} \right)^{-1} = (m_{R_S})^{-1} \quad (3.8)$$

und

$$R_P + R_S = \left( \frac{\partial I}{\partial U} \right)^{-1} = (m_{R_P})^{-1} \quad (3.9)$$

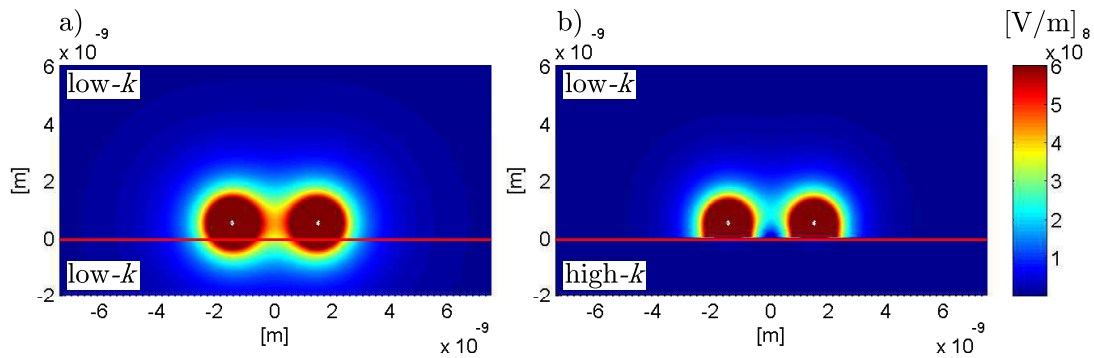
bestimmt werden.



## 4. Theoretische Betrachtungen

Wie bereits in den ersten Kapiteln, siehe Tabelle 2.1 (S. 15) diskutiert, besitzen organische Halbleiter eine sehr geringe Permittivitätszahl von 3-4 [24]. Dadurch kommt es zu einer verstärkten Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern. Im folgenden Kapitel soll erörtert werden, welchen Einfluss die Anwesenheit eines elektrisch isolierenden Materials mit hoher Permittivitätszahl (high- $k$  Material) auf diese Wechselwirkung hat. Für alle Berechnungen befinden sich die Ladungsträger im low- $k$  Material (niedrige Permittivitätszahl).

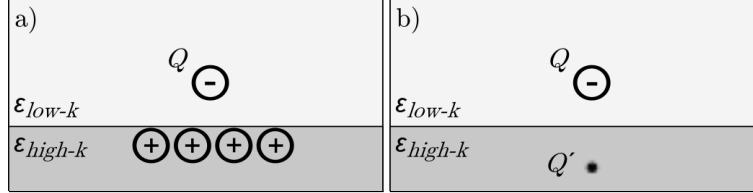
Die analytischen Betrachtungen erfolgen mithilfe zweier Matlab-Skripte, welche in Kooperation mit David Schaefer (Fachgebiet Allgemeine und Theoretische Elektrotechnik, Universität Duisburg-Essen) entstanden sind.



**Abbildung 4.1.:** Betrag des elektrischen Feldes a) beide  $\varepsilon_{r, \text{low-}k}$ , beide = 3 und b)  $\varepsilon_{r, \text{high-}k} = 300$

In Abbildung 4.1 ist das elektrische Feld zweier gegensätzlich geladener Ladungsträger dargestellt. Die Ladungsträger haben eine Gesamtladung von  $|Q| = bq$  (Anzahl  $b$  der einzelnen Ladungen  $q$ ) und befinden sich in einem Abstand von 3 nm zueinander und in 0,5 nm Entfernung zur Grenzfläche. Die relative Permittivität des low- $k$  Bereiches beträgt 3, die relative Permittivität des high- $k$  Bereiches beträgt 300. Im Falle der homogenen low- $k$  Verteilung über beide Halbräume findet ausschließlich die Coulomb-

Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungsträgern statt. Im Falle der low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche ist eine deutliche Abschwächung des Feldes zwischen den beiden Ladungsträgern zu sehen. Erklärbar ist dies mit Hilfe der Methode der Spiegelladungen.



**Abbildung 4.2.:** Methode der Spiegelladungen mit a) Verdeutlichung der vorhandenen induzierten Ladungsverteilung und b) Zusammenschluss der Ladungsverteilung zu einer Spiegelladung

Befindet sich ein Ladungsträger an einer Grenzfläche zu einem Material mit anderer Permittivitätszahl bilden sich elektrische Dipole [80], aufgrund des durch den Ladungsträger erzeugten elektrischen Feldes. Des Weiteren treten am Material ohne Originalladung gebundene Oberflächenladungen auf [80, 81]. Diese verteilten Oberflächenladungen sind in Abbildung 4.2 a) verdeutlicht. Eine Methode zur Handhabung dieses Polarisationsphänomens ist die Methode der Spiegelladungen [81]. Bei dieser Methode werden die induzierten Ladungen zu einer Spiegel- oder Bildladung zusammengefasst, wie in Abbildung 4.2 b) zu sehen.

Die Spiegelladung  $Q'$  ist abhängig von der Originalladung  $Q$ , welche auch hier im low- $k$  Halbraum angeordnet ist, und den relativen Permittivitäten der beiden Materialien [81]:

$$Q' = \frac{\epsilon_{r,low-k} - \epsilon_{r,high-k}}{\epsilon_{r,low-k} + \epsilon_{r,high-k}} Q \quad (4.1)$$

Sie gilt für die Berechnung im Halbraum der Originalladung. Für die Berechnungen im high- $k$  Halbraum nimmt man die Spiegelladung  $Q''$  an [81]:

$$Q'' = \frac{2 \epsilon_{r,high-k}}{\epsilon_{r,low-k} + \epsilon_{r,high-k}} Q \quad (4.2)$$

Die Originalladungen in Nähe einer low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche stehen, zusätzlich zur Wechselwirkung untereinander, auch in Wechselwirkung mit ihren Spiegelladungen im anderen Material. Je höher die Permittivität des komplementären Materials, desto

größer wird die Wechselwirkung zwischen Original- und Spiegelladung.

Das elektrische Feld  $E$  zwischen Ladungsträgern, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, wird über den negativen Gradienten des vorliegenden Potentials berechnet:

$$E = -\nabla\varphi_{total} \quad (4.3)$$

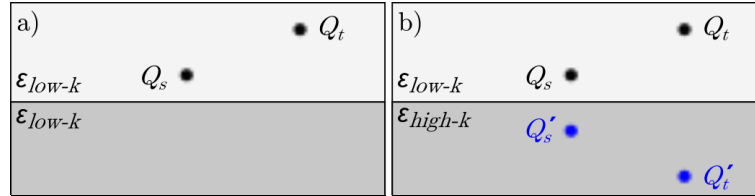
Wobei sich das elektrische Potential,  $\varphi_{total}$  durch Superposition der Einzelpotentiale  $\varphi_i$  ergibt:

$$\varphi_{total} = \sum_{i=1}^N \varphi_i \quad (4.4)$$

Es werden sowohl die Potentiale der Originalladungen, als auch die Potentiale der Spiegelladungen für die Berechnung verwendet. Es wird ein lineares Verhalten der Permittivitätszahl, unter den vorliegenden elektrischen Feldstärken, angenommen. Die einzelnen Potentiale lassen sich mit

$$\varphi_i = \frac{Q_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (4.5)$$

berechnen.



**Abbildung 4.3.:** Ortsfeste Ladung und Testladung über der Grenzfläche a) low- $k$  / low- $k$  und b) low- $k$  / high- $k$  mit den zugehörigen Spiegelladungen

Um den Einfluss reduzierter Interaktion auf die beiden Ladungsträger in der Nähe der Grenzschicht besser quantifizieren zu können, wird die Fluchtenergie  $E_{escape}$  verwendet. Diese muss aufgebracht werden, um einen Ladungsträger  $Q_t$  aus der Umgebung eines anderen Ladungsträgers  $Q_s$  (von Position  $P_a$ ) ins Unendliche zum Referenzpunkt  $P_\infty$  zu entfernen und lässt sich durch die Änderung der potentiellen Energie  $\Delta E_{pot}$  des Testladungsträgers wie folgt berechnen:

$$E_{escape} = -\Delta E_{pot} \quad (4.6)$$

Die Fluchtenergie wird durch die Integration der Kraft  $\vec{F}$  zwischen den beiden Ladungsträgern in Abhängigkeit der Position des Testladungsträgers bestimmt. Die Kraft entspricht dem der Coulomb-Kraft entgegengesetzten Wert.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{escape}} &= - \int_{P_a}^{P_\infty} \vec{F} \cdot d\vec{s} \\
 &= -Q_t \int_{P_a}^{P_\infty} \vec{E} \cdot d\vec{s} \\
 &= Q_t [\varphi_{\text{total}}(P_\infty) - \varphi_{\text{total}}(P_a)] \\
 &= -Q_t \cdot \varphi_{\text{total}}(P_a)
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

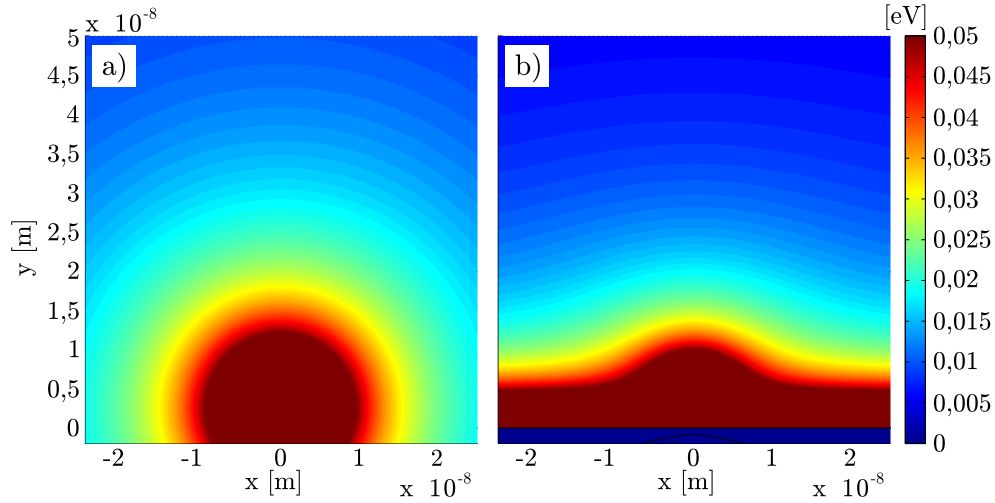
$\vec{E}$  steht für das elektrische Feld. Das elektrische Potential am Referenzpunkt im Unendlichen wird als  $\varphi_\infty = 0$  angenommen. Damit ergibt sich, dass die Fluchtenergie dem Produkt der elektrischen Ladung der Testladung und des Potentials am jeweils zugehörigen Punkt entspricht. Das Potential  $\varphi_{\text{total}}$  berechnet sich aus den Potentialen der ortsfesten Ladung  $Q_s$  und deren Spiegelladung  $Q'_s$ , sowie der Spiegelladung der Testladung  $Q'_t$ :

$$\varphi_{\text{total}} = \varphi_s + \varphi_{s'} + \varphi_{t'} \tag{4.8}$$

Im Folgenden wird die erörterte Theorie an zwei Systemen untersucht. Es werden ein System niedriger Permittivität und ein System, welches in zwei Halbräume unterschiedlicher Permittivitäten unterteilt ist (low- $k$  / high- $k$ ), miteinander verglichen. Es wird die Wechselwirkung zwischen einer ortsfesten Ladung  $Q_s$  und einer frei beweglichen Testladung  $Q_t$  untersucht. Für den Fall der unterschiedlichen Permittivitäten kommen zu den Originalladungen die Spiegelladungen hinzu. Die beiden Systeme sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Für die Berechnung der Fluchtenergie befindet sich die ortsfeste Ladung in einem festen 2,5 nm Abstand zur low- $k$  / low- $k$  bzw. low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche.

Die Permittivitätszahl des low- $k$  Bereiches beträgt 3, diejenige des high- $k$  Bereiches beträgt 300. Die beiden Permittivitätszahlen werden in Anlehnung an reale Werte für low- $k$  und high- $k$  Materialien (siehe Tabelle 2.1, S. 15) verwendet.

Die Fluchtenergie in Abhängigkeit des Ortes der Testladung ist für beide Fälle in Abbildung 4.4 dargestellt.



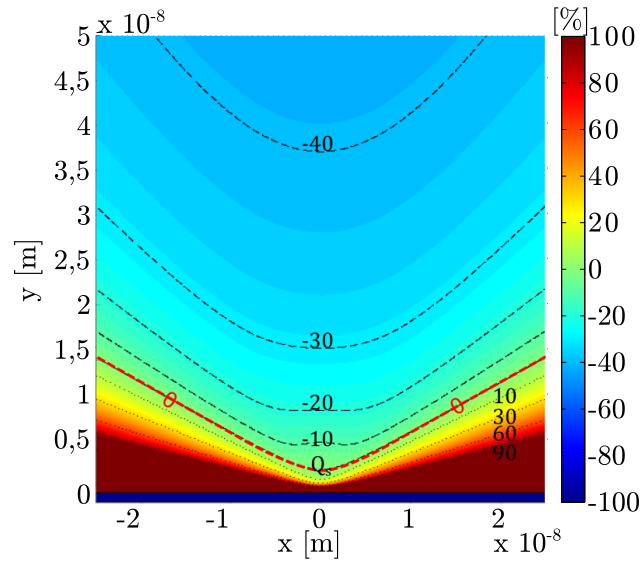
**Abbildung 4.4.:** Fluchtenergie der Testladung für den Fall einer a) low- $k$  / low- $k$  Grenzfläche und b) low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche, mit der ortsfesten Ladung bei  $x = 0$  m und  $y = 0,25 \cdot 10^{-8}$  m (Grenzschicht bei  $y = 0$ )

Im Falle des low- $k$  / low- $k$ -Systems ist eine radiale Abhängigkeit der Fluchtenergie vom Abstand des Testladungsträgers zur ortsfesten Ladung erkennbar, wie in Abbildung 4.4a) zu erkennen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Fluchtenergie erst in einer Entfernung von 20 nm die thermische Energie bei Raumtemperatur (25 meV) unterschreitet.

Für den Fall einer low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche ist das Ergebnis in Abbildung 4.4b) dargestellt. Es ist nicht nur eine Abhängigkeit der Fluchtenergie des Testladungsträgers von der ortsfesten Ladung zu erkennen, sondern auch eine Abhängigkeit von der low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche. Diese Abhängigkeit wird durch die Wechselwirkung der Testladung  $Q_t$  mit den Spiegelladungen  $Q'_t$  und  $Q'_s$  im high- $k$  verursacht. Die Fluchtenergie unterschreitet bereits bei 10-15 nm 25 meV.

Die relative Änderung der Fluchtenergie zwischen beiden Fällen ist in Abbildung 4.5) dargestellt.

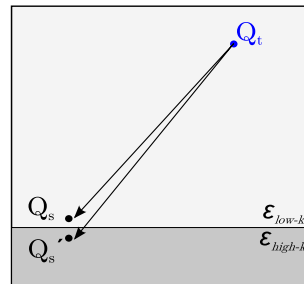
Ist die Testladung 45 nm von der Grenzfläche entfernt, reduziert sich die Fluchtenergie mit Einfügen des high- $k$ -Materials um ca. 40 % (siehe eingezeichnete Höhenlinie). Nähert sich die Testladung der Grenzfläche auf 20 nm reduziert sich die Fluchtenergie um nur noch ca. 30 %. Die relative Änderung der Fluchtenergie wird mit Annäherung der Testladung an die Grenzfläche noch geringer, bis sie schließlich bei  $\approx 15$  nm nur noch 0 % beträgt. Nähert sich der Testladungsträger weiter der Grenzfläche, ist ein



**Abbildung 4.5.:** Relative Änderung der Fluchtenergie beim Einfügen eines Materials mit hoher Dielektrizitätskonstante

starker Anstieg der Höhenlinien und damit der relativen Änderung der Fluchtenergie erkennbar.

Es wird deutlich, dass die Reduzierung der Fluchtenergie im Falle der Grenzfläche größer wird, je weiter die Testladung von der Grenzfläche entfernt ist.



**Abbildung 4.6.:** Abschwächung der Ladung  $Q_s$  durch ihre Spiegelladung im high- $k$  Material

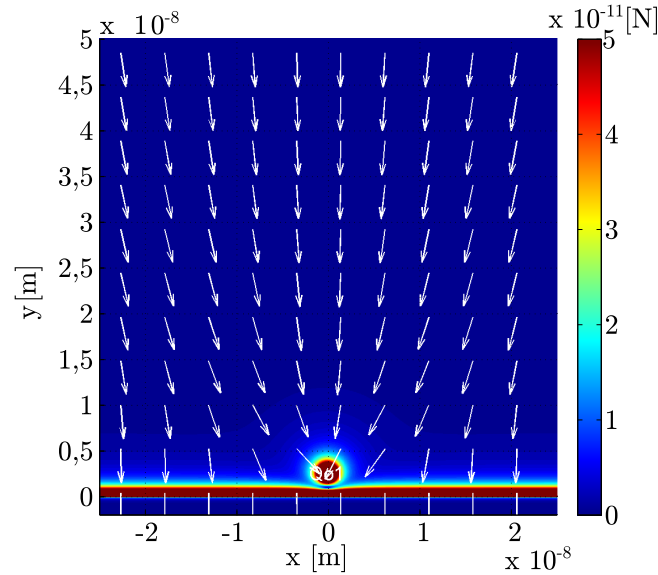
Alle Berechnungen führen auf eine Abschwächung der ortsfesten Ladung um den Beitrag der Spiegelladung  $Q'_s$ , welche eine entgegengesetzte Ladung besitzt, zurück, wie in Abbildung 4.6 vereinfacht dargestellt. Demnach entspricht die maximal reduzierte



effektive Ladung  $Q_{s,effektiv}$  im Fall der low- $k$  / high- $k$ -Grenzfläche:

$$\begin{aligned} Q_{s,effektiv} &= Q_s + Q'_s \\ &= \left( 1 + \frac{\epsilon_{r,low-k} - \epsilon_{r,high-k}}{\epsilon_{r,low-k} + \epsilon_{r,high-k}} \right) Q_s \\ &\approx 0,02 \cdot Q_s \end{aligned} \quad (4.9)$$

Dieser positive Effekt auf die Wechselwirkung zwischen zwei komplementären Ladungsträgern gilt nur oberhalb der roten 0 %-Linie der relativen Änderung der Fluchtenergie. Unterhalb dieser Linie nimmt die Fluchtenergie aufgrund der Wechselwirkung mit der Spiegelladung stark zu.



**Abbildung 4.7.:** Kraftwirkung auf die Testladung für den Fall einer low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche

In der Abbildung 4.7 sind die Richtungen der Kraftwirkungen auf den Testladungsträger mithilfe weißer Pfeile dargestellt. Es wird deutlich, dass zu einer radialen, von der ortsfesten Ladung abhängigen Komponente eine weitere senkrecht zur low- $k$  / high- $k$  Grenzfläche verlaufende Kraftkomponente auf die Testladung wirkt. Diese ist der Wechselwirkung der Testladung mit ihrer Spiegelladung geschuldet und ist wesentlich stärker ausgeprägt als die radiale Komponente. Dies führt dazu, dass die Ladung parallel zur Grenzfläche bewegt werden kann ohne eine zusätzliche Energie zu benötigen. Zusammenfassend kann die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern stark redu-

ziert werden, was auf Kosten einer starken Wechselwirkung der Testladung mit der Grenzfläche erfolgt.

Somit ist der Ladungstransport parallel zur Grenzfläche ohne Zuführung von Energie weiterhin möglich, was das Konzept der Integration von high- $k$  Materialien in organischen Solarzellen unterstützt, solange Perkulationspfade des high- $k$  Materials durch die aktive Schicht führen.

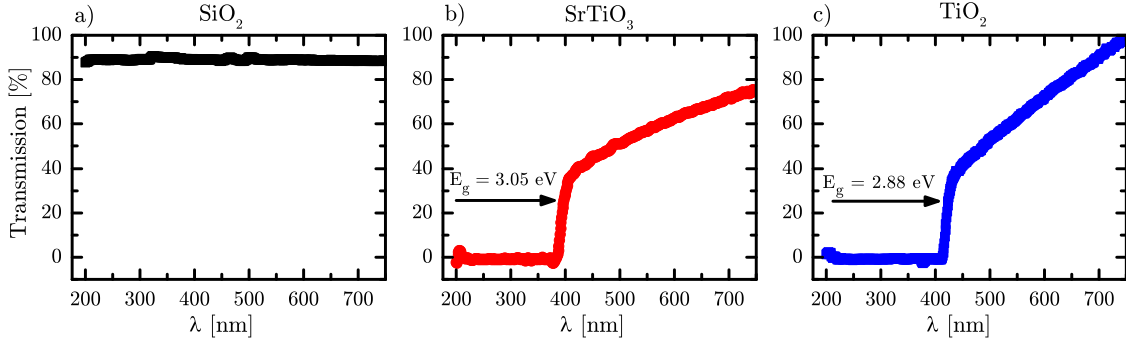
## 5. Einfluss der Permittivität auf die Erzeugung freier Ladungsträger und deren Transport

Nachdem im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, dass sich die Anwesenheit von hoch permittiver (high- $k$ ) Materialien positiv auf die Exzitonentrennung auswirkt, soll dies nun experimentell verifiziert werden. Die Trennung generierter Exzitonen zu freien Ladungsträgern kann über die Photoleitfähigkeit im organischen Halbleiter untersucht werden. Um die Permittivität effektiv zu erhöhen gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann ein organischen Halbleiter mit erhöhter Permittivität ausgewählt werden und zum Anderen kann die effektive Permittivität des Systems durch die Integration von Materialien mit hoher Permittivitätszahl erhöht werden, ohne den organischen Halbleiter zu verändern. Letztere Variante wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Um die Experimente zu vereinfachen, wird hier kein organisches 2-Phasen-System untersucht, sondern es wird ein unipolarer, organischer Halbleiter auf Substrate mit unterschiedlichen Permittivitäten aufgebracht.

### 5.1. Materialien

**Substrate** Für die Experimente in diesem Kapitel werden polierte Substrate der Firma Crystal GmbH verwendet, welche eine Grundfläche von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  und eine Dicke von  $\approx 0,5 \text{ mm}$  besitzen. Die Rauigkeiten liegen für alle Substraten bei  $\lesssim 1 \text{ nm}$ . Es werden Substrate mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten verwendet.

Als **low- $k$ -Material** wird SQ1-Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) verwendet. Die relative Permittivität beträgt  $\varepsilon_r = 3,7$  [82, 83]. Die Austrittsarbeit von  $\text{SiO}_2$  liegt bei 5,0 eV [84] und es besitzt eine Bandlücke von  $\approx 9$  eV (1 MHz, 20 °C) [85].



**Abbildung 5.1.:** Transmissionen der Substrate, a)  $\text{SiO}_2$ , b)  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$

Als **high- $k$ -Materialien** werden undotiertes, einkristallines Rutil (Titandioxid) und undotiertes, einkristallines Strontiumtitanat verwendet.

Das Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) liegt in hexagonaler Struktur vor und besitzt richtungsabhängige Permittivitätszahlen. In den Experimenten kommen (001) orientierte  $\text{TiO}_2$ -Substrate zum Einsatz, welche eine Dielektrizitätskonstante von 88 besitzen (1 kHz-10 MHz, 25 °C) [82, 83]. Die Bandlücke wird mittels Transmissionsmessungen bestimmt und beträgt 2,88 eV (siehe Abbildung 5.1 c)).

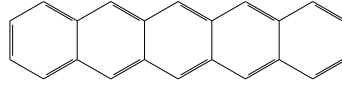
Das ebenfalls einkristallin vorliegende Strontiumtitanat der Orientierung (100) besitzt eine kubische Struktur und besitzt eine Permittivitätszahl von 300 (1 kHz-10 MHz, 25 °C) [82, 83]. Strontiumtitanat besitzt eine Bandlücke von 3,05 eV (siehe Abbildung 5.1 b)).

Die in der Literatur bekannten Austrittsarbeiten von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SrTiO}_3$  variieren sehr stark, wie in Tabelle 5.1 erkennbar. Der Grund hierfür liegt vorallem bei den Oberflächenzuständen, aber auch in der Verwendung der Bestimmungsmethode, letzteres vor allem bei einer inhomogenen Austrittsarbeit [86]. Beispielsweise können kleinste Veränderungen in Punktdefekten, unterschiedliche Sauerstoffoberflächenkonfigurationen oder an der Oberfläche adsorbierte Moleküle zu Veränderungen der Austrittsarbeit führen [86, 87].

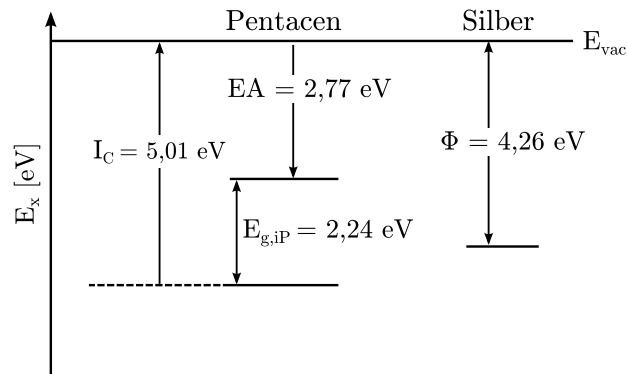
**Tabelle 5.1.:** Austrittsarbeiten der Substrate

Material	$\Phi$	Quelle
SrTiO <sub>3</sub>	4,2 eV	[88]
	5,05 eV	[89]
	4,1 ... 4,48 eV	[87]
	2,6 eV	[90]
	5,5 eV	[91]
	2,8 ... 5,2 eV	[86]
TiO <sub>2</sub>	5,2 eV	[89]
	4,6 ... 5,9 eV	[86]
	6,21 eV	[84]

**Pentacen** Für die folgenden Experimente wird aufgereinigtes Pentacen (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) der Firma Sensient Imaging Technologies GmbH als organischer Halbleiter verwendet [92]. Pentacen ist auf fünf aromatischen Ringen aufgebaut (Abbildung 5.2) und gehört zu den linearen Polyacenen, einer Untergruppe der zyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen.

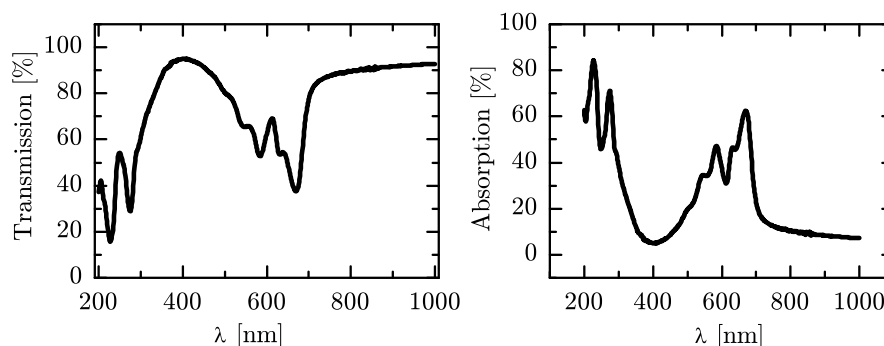
**Abbildung 5.2.:** Pentacen-Strukturformel

Pentacen bildet eine Fischgrätenstruktur aus, deren triklinische Einheitszelle, bestehend aus 2 Molekülen, eine räumliche Abmessung von  $a = 7,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,06 \text{ \AA}$  und  $c = 16,01 \text{ \AA}$  besitzt [22, 93].

**Abbildung 5.3.:** Energieniveaus der in den Versuchen verwendeten Materialien [94, 55]

Die Ionisierungsenergie  $I_C$  eines Pentacenkristalls beträgt 5,01 eV und die optische Energielücke für intrinsische Photoleitfähigkeit  $E_{g,iP}$  liegt bei 2,24 eV [94]. Aufgrund dessen

ergeben sich die Lagen für die Grenzorbitale zu 5,01 eV für das HOMO und 2,77 eV für das LUMO. Dargestellt sind die Energieniveaus in Abbildung 5.3.



**Abbildung 5.4.:** Transmission und Absorption von Pentacen

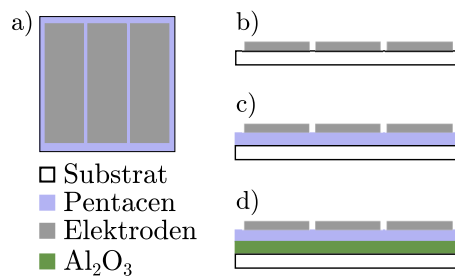
In Abbildung 5.4 ist ein typisches a) Transmissions- und b) Absorptionsverhalten von Pentacendünnschichten (100 nm) dargestellt. Im Bereich des sichtbaren Lichtes absorbiert es am Besten zwischen 500 nm und 700 nm. Pentacen hat eine relative Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_r = 4$  [94].

**Elektroden** Für die Experimente wird Silber (Ag) als Elektrodenmaterial verwendet. Das verwendete Silber der Firma ChemPur besitzt eine Reinheit von 99,9+ %. Es besitzt eine Austrittsarbeit von  $\Phi_{Ag} = 4,26$  eV [55] und liegt damit etwa in der Mitte der Bandlücke von Pentacen (siehe Abbildung 5.3).

## 5.2. Probenpräparation

**Reinigung** Der Reinigungsprozess der Substrate findet in 3 Schritten statt: 1) 5 min in Aceton, 2) 5 min in Isopropanol und 3) 5 min in deionisiertem Wasser. Alle werden in einem Ultraschallbecken durchgeführt. Im Anschluss daran werden die Substrate im Stickstoffstrom getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre bei 150 °C für 45 min ausgeheizt um jegliches Wasser zu entfernen.

**Probenaufbau und -herstellung** Die im folgenden Kapitel ausgewerteten Experimente werden an drei Probentypen durchgeführt. Diese drei Probentypen sind in Abbildung 5.5 dargestellt.



**Abbildung 5.5.:** Layout der Proben für die Machbarkeitsversuche

Probentyp 1 besteht aus Elektroden, die direkt auf die Substrate aufgebracht werden (Abbildung 5.5 b)). Die Elektroden werden in einer in die Glovebox integrierten Aufdampfanlage von MBraun mittels thermischen Verdampfens abgeschieden. 190 nm dicke Silberelektroden werden bei einem Druck von  $\leq 4 \times 10^{-6}$  mbar abgeschieden und die 200 nm dicken Silberelektroden werden bei einem Druck von  $2 \times 10^{-6}$  mbar hergestellt. Zwischen den aufgedampften Elektroden ist ein Spalt von 100  $\mu\text{m}$  vorgesehen.

Für den Probentyp 2 wird zwischen Elektroden und Substrat eine Pentacenschicht aufgedampft (Abbildung 5.5 c)). Dies erfolgt ebenfalls in der Aufdampfanlage, in der für die Pentacenabscheidung ein Druck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar vorliegt. Das Pentacen wird mit einer Abscheiderate von 2,4-3 nm/min auf die Substrate aufgebracht.

Für den dritten Probentyp wird eine weitere Schicht hinzugefügt (Abbildung 5.5 d)). Zwischen die Pentacenschicht und das Substrat wird eine Monolage Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufgebracht. Dies erfolgt mittels Atomlagenabscheidung ALD (atomic layer deposition) durch NaMLab gGmbH. Es wird eine Monolage ( $\approx 0,5$  nm)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 5 Zyklen bei einer Temperatur von 280 °C abgeschieden. Für diesen Probentyp werden die Halbzeuge vor der Pentacenaufdampfung mit Stickstoff abgeblasen und unter Inertgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) bei 150 °C für 45 min erneut ausgeheizt.

## 5.3. Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1. Vorversuche

Bevor Experimente zur Photoleitfähigkeit auf Substraten mit verschiedenen Permittivitäten durchgeführt werden können, müssen zwei wesentlich Versuche durchgeführt

werden. Zum einen muss sichergestellt werden, dass die Substrate keine eigene Photoleitfähigkeit besitzen. Und zum anderen muss der Einfluss der Laboratmosphäre auf den Stromtransport in Pentacenschichten untersucht werden.

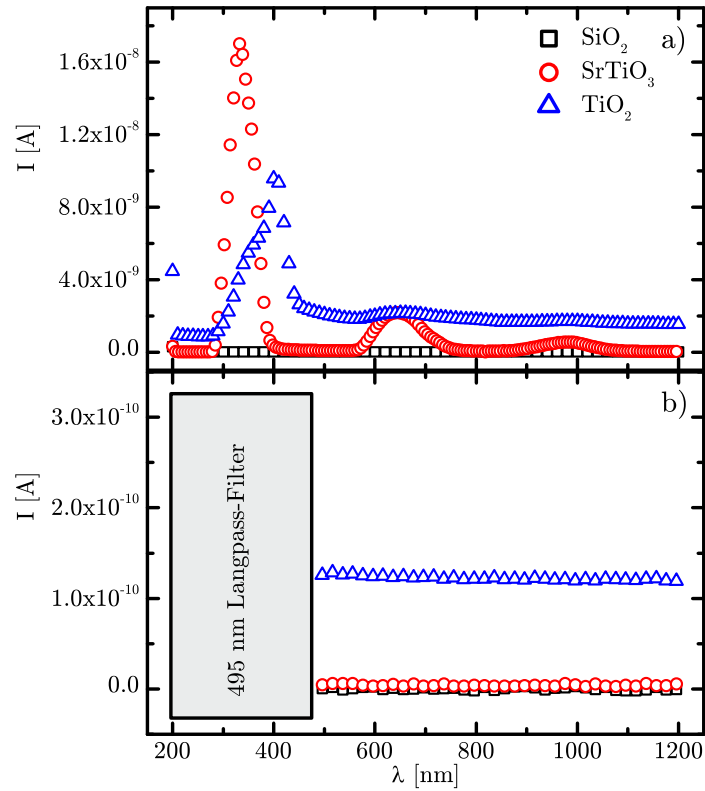
### **Photoanregung der Substrate**

Diese Untersuchungen erfolgen an Proben, des einfachsten Probenotypes (siehe Kapitel 5.2), das heißt an Substraten mit aufgedampften Silberelektroden. Die Strommessungen erfolgen ohne angelegte Spannung unter Vakuum. Der einfallende Strahl besitzt Wellenlängen von 200 nm bis 1200 nm.

Die gemessenen Ströme in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind in Abbildung 5.6 a) dargestellt.

Während bei der Verwendung eines Siliziumdioxid-Substrates bei den verschiedenen Wellenlängen kein Strom gemessen werden kann, sind bei den beiden high- $k$  Substraten Strommaxima sichtbar.  $\text{TiO}_2$  zeigt ein Strom-Maximum bei Wellenlängen zwischen 290 nm und 450 nm. Strontiumtitanat weist einen erhöhten Photostrom bei Wellenlängen zwischen 290 nm und 400 nm, sowohl kleinere Maxima bei 650 nm und bei 1100 nm, auf. Für beide high- $k$ -Proben stehen die Maxima bei  $< 500$  nm in guter Übereinstimmung mit den Bandlücken der beiden Materialien, siehe dazu Abbildung 5.1 im Kapitel 5.1. Der abfallende Verlauf der Maxima zu kleineren Wellenlängen kommt durch die eingesetzte Lampe zustande. Die ozonfreie Xenon-Lampe hat bei  $< 300$  nm eine abfallende Emission, bis schließlich bei  $< 260$  nm auch im UV-Bereich keine Strahlung mehr emittiert wird [95].





**Abbildung 5.6.:** Wellenlängenabhängige Leitfähigkeit der Substrate a)  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  und b) selbiges mit Verwendung eines Langpass-Filters

Die beiden weiteren detektierten Maxima der  $\text{SrTiO}_3$ -Probe, entsprechen einem Vielfachen des Hauptmaximum (größter Stromwert) und sind damit Beugungseffekte. Dies bestätigt sich mit dem Einbau eines Kantenfilters in den Strahlengang. Dieser Filter wird auch als Langpass-Filter bezeichnet und absorbiert Strahlung mit einer Wellenlänge von  $< 495 \text{ nm}$ .

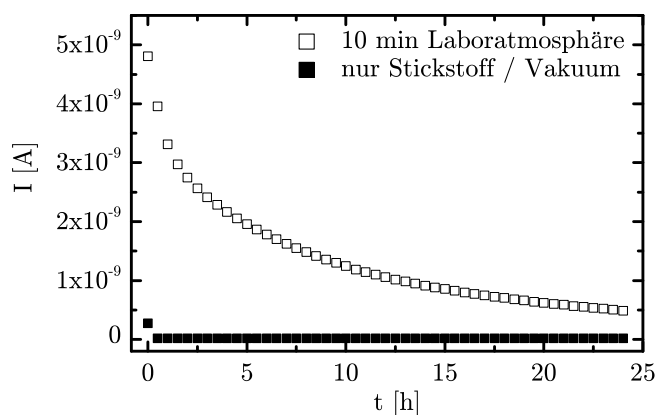
Abbildung 5.6 b) zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen der verschiedenen Substrate mit eingebautem Kantenfilter. Bei den Proben auf  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten ist wellenlängenunabhängig kein Stromfluss erkennbar. Die gemessene  $\text{TiO}_2$ -Probe weist einen wellenlängenunabhängigen Stromfluss von  $< 2 \times 10^{-10} \text{ A}$  auf und kann aufgrund des geringen Wertes vernachlässigt werden.

Um eine Anregung des Substrates in den folgenden Experimenten zu verhindern, werden alle Experimente mit dem in den Strahlengang eingebauten Kantenfilter durchgeführt. Aufgrund des Absorptionsverhaltens von Pentacen (Abbildung 5.4), welches im folgenden als aktiver, organischer Halbleiter eingesetzt wird, ist eine Beeinflussung

des Messverhaltens im sichtbaren Wellenlängenbereich nicht zu erwarten.

### Atmosphärahängigkeit des Pentacenstromtransportes

Da bekannt ist, dass organische Materialien häufig mit Sauerstoff und Wasser reagieren [96], [97], [98], wird im Folgenden der Einfluss der Laboratmosphäre auf den Stromtransport in Pentacenschichten evaluiert. Dafür werden Proben, des Types 2 (siehe Kapitel 5.2, SiO<sub>2</sub>-Substrat/Pentacen/Silber-Elektroden) elektrisch vermessen. Der Versuch wird in zwei Teile unterteilt. Zum einen werden die Proben 10 min der Laborluft ausgesetzt bevor sie in die Vakuummesskammer eingebaut werden. Zum anderen werden die Proben ab dem Ausheizen der Substrate ausschließlich Stickstoffatmosphäre oder Vakuum ausgesetzt. Für die Charakterisierung wird eine Spannung von 10 V angelegt, da keine optische Anregung des Halbleiters erfolgt. Der Stromverlauf wird dann über eine Zeit von 25 h gemessen, um etwaige reversible Adsorptions-Effekte ermitteln zu können. Die jeweiligen Messpunkte werden im Abstand von 30 min aufgenommen. [59]



**Abbildung 5.7.:** Abhängigkeit des gemessenen Stromes in Pentacen auf SiO<sub>2</sub> von der Atmosphäre

In der Abbildung 5.7 ist der Stromverlauf über die Zeit für eine Probe, die sich 10 min an Laborluft befand und eine Probe, die ab dem Ausheizen ausschließlich mit Stickstoff in Berührung kam, dargestellt. Kommt die Probe mit Laborluft in Berührung, ist ein Startstrom und anschließend eine deutliche Abnahme des Stromes über die Zeit sichtbar. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen von Ogawa et al. [99] und Kuroda [96], welche unter anderem den Effekt von angelagertem Sauerstoff gezeigt haben. Mit dem

Vorhandensein von Ladungsträgern, in der Literatur werden diese durch Lichteinwirkung erzeugt, werden Elektronen auf die angelagerten Sauerstoffmoleküle übertragen. Somit bleiben Löcher auf den Pentacenmolekülen zurück (Pentacen-Kationen). Die Sauerstoffanionen sind starr und unbeweglich. Dies führt zu einem p-Photostrom in der Pentacenschicht. Werden die Proben anschließend Vakuum ausgesetzt, werden die Sauerstoffmoleküle wieder entfernt, was durch eine Abnahme des Stromes über die Zeit deutlich wird. Das heißt, die Anlagerung der Sauerstoffmoleküle ist ein reversibler Prozess.

Li et al. [97] haben den Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf das Verhalten von Pentacentransistoren untersucht. Laut Li würde die Anlagerung von Wassermolekülen an den Korngrenzen zu Ladungsträgerfallen führen, welche die Leitfähigkeit vermindern. Beim Aussetzen der Proben an Vakuum sollte dies dann zu einem Anstieg des Stromes führen, was jedoch nicht sichtbar wird. Das heißt es findet entweder keine reversible Anlagerung von Wassermolekülen statt, oder der Effekt wird von dem bereits genannten Sauerstoffeffekt überlagert. Im zweiten Fall, die Proben werden ausschließlich in Stickstoffatmosphäre oder Vakuum gehandhabt, ist keine Veränderung des Stromes über die Zeit mehr zu beobachten.

Infolge dieser Ergebnisse wird bei allen weiteren Versuchen die Messkammer in der Glovebox, d.h. unter Stickstoffatmosphäre bestückt und dann unter Vakuum gesetzt. So werden die Proben ab dem Ausheizen der Substrate, nach dem Reinigen, nur noch mit Stickstoff in Berührung kommen und eine Aussetzung an Laborluft wird vermieden. [59]

### **5.3.2. Exzitonenbindung in Pentacen-Schichten**

Eine erhöhte Coulomb-Wechselwirkung in organischen Materialien hat, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, eine erhöhte Exzitonenbindung, bzw. eine erhöhte Wechselwirkung zwischen freien Ladungsträgern zur Folge. Das heißt, um die Exzitonenbindung zu reduzieren muss die Permittivität erhöht werden. Dies kann sowohl mittels Veränderung der Organik erfolgen, oder wie ihm Rahmen dieser Arbeit untersucht, durch eine Erhöhung der effektiven Permittivität. Wie im vorangegangenen Kapitel 4 verdeutlicht, führt schon die Anwesenheit eines high- $k$  Materials zu einer Verringerung der Coulomb-Wechselwirkung im low- $k$  Material.

Bei der Verwendung von Heteroübergang-Systemen kommen noch weitere Effekte hin-

zu, welche die genauere Untersuchung zur Exzitonenbindung erschweren. Aufgrund dessen wird im Folgenden die Theorie an Ein-Schichtsystemen untersucht. Dafür wird die ExzitONENTrennung in Pentacen-Schichten in Abhängigkeit der Permittivität der Substrate ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ) untersucht. Es werden Proben des Types 2 (Substrat/Pentacen/Silber) verwendet.

Die Untersuchungen werden mithilfe des im Kapitel 3.1 beschriebenen Messaufbaus und -ablaufes durchgeführt. Es werden in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $U$  unter Beleuchtung und im Dunkeln Ströme  $I$  gemessen.

Als Maß für die ExzitONENTrennung wird die Photoleitfähigkeit verwendet. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  lässt sich durch:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (5.1)$$

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} = \frac{I}{U} \cdot \frac{1}{G} \quad (5.2)$$

berechnen. Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $n$  die Ladungsträgerdichte und  $\mu$  ist die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die geometrischen Abmessungen Länge  $l$  und Fläche  $A$  lassen sich in dem geometrischen Faktor  $G$  zusammenfassen.

Da im Rahmen der Versuche I-U-Kennlinien aufgenommen werden, ergeben sich über die Umstellung der Leitfähigkeitsgleichungen der Strom im Dunkeln  $I_D$  und der Photostrom  $I_{Ph}$  zu:

$$I_D = e \cdot n_D \cdot \mu_D \cdot G \cdot U \quad (5.3)$$

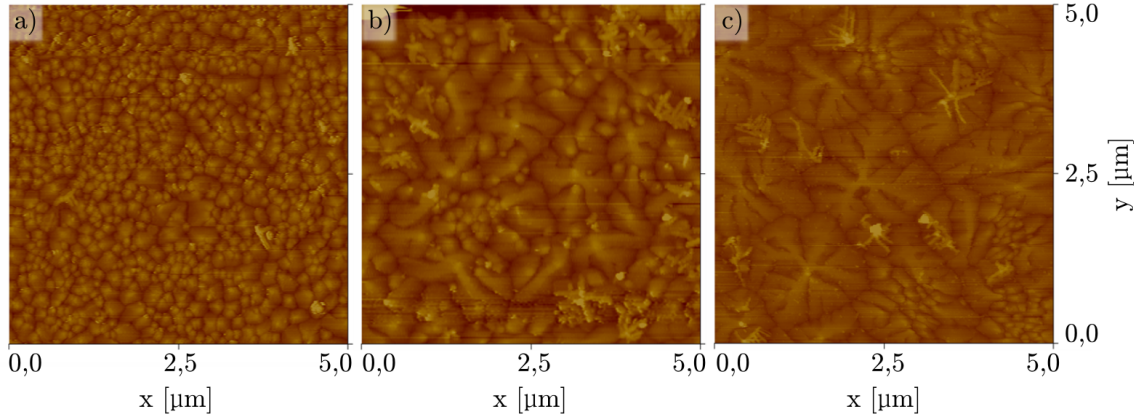
$$I_{Ph} = e \cdot n_{Ph} \cdot \mu_{Ph} \cdot G \cdot U \quad (5.4)$$

Wobei sich der Photostrom aus dem, um den gemessenen Dunkelstrom  $I_D$  korrigierten Wert des Stromes unter Beleuchtung  $I_{Illum}$  ergibt:

$$I_{Ph} = I_{Illum} - I_D \quad (5.5)$$

Auch mithilfe des Photostroms kann noch keine Aussage über die Effektivität der ExzitONENTrennung getroffen werden. Ein Grund dafür ist die Beweglichkeit der Ladungsträger. Diese ist unter anderem von der Morphologie der Schichten abhängig. Es ist bekannt, dass sich das Pentacenwachstum auch bei gleichen Abscheidebedingungen sehr leicht durch Rauigkeiten, Oberflächenenergien und Adsorbaten verändern

lässt [100]. Aus diesem Grund werden zuerst Topographieuntersuchungen mithilfe des AFMs an den Pentacenschichten auf den verschiedenen Substraten durchgeführt.



**Abbildung 5.8.:** AFM-Bilder a)  $\text{SiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2$  und c)  $\text{SrTiO}_3$

Die Ergebnisse dieser rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen sind in den Abbildungen 5.8 a) bis c) dargestellt. Die Pentacenschicht auf den  $\text{SiO}_2$ -Substraten weist die kleinsten Pentacenstrukturen auf (Abbildung 5.8 a)). Die größten Strukturen weisen die Pentacenschichten auf  $\text{SrTiO}_3$  auf (Abbildung 5.8 c)). Hier sind Dendriten bis zu einer Größe von  $2,5 \mu\text{m}$  erkennbar. Die Pentacenschichten auf  $\text{TiO}_2$ , weisen Strukturen auf, die zwischen den Strukturgrößen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SrTiO}_3$  liegen.

Um die Morphologieeffekte ausschließen zu können werden, um die verschiedenen Proben miteinander zu vergleichen, die Verhältnisse von von Photostrom zu Dunkelstrom gebildet. Mit der gleichen Probengeometrie und Messvorschrift ergibt sich eine Abhängigkeit des Stromes von der Ladungsträgerdichte und den Beweglichkeiten im Dunkeln und unter Beleuchtung. Für das folgende Modell wird die mögliche Beeinflussung der Beweglichkeit durch die Ladungsträgerdichte (beschrieben in [101, 102]) in erster Näherung vernachlässigt. Das heißt die Beweglichkeiten der Ladungsträger im Dunkeln und unter Beleuchtung werden als annähernd gleich angenommen ( $\mu_D \approx \mu_{Ph}$ ).

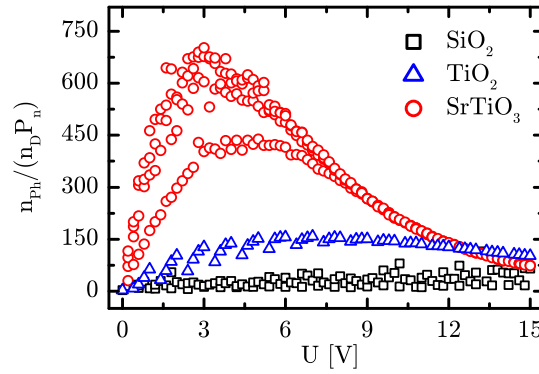
Werden nun Photo- und Dunkelstrom zueinander ins Verhältnis gesetzt, ergibt sich ein Verhältnis der Ladungsträgerdichten.

$$\frac{I_{Ph}}{I_D} \approx \frac{n_{Ph}}{n_D} \quad (5.6)$$

Des Weiteren ist es nötig, die Ladungsträgerdichten auf die absorbierte Leistung zu normieren, da sonst Variationen der Schichtdicke das Ergebnis beeinflussen. Dafür wird die absorbierte Leistung  $P_{abs}$  mithilfe des Lambert-Beer-Gesetzes für Absorptionen berechnet und mit Hilfe der optischen Leistung an der Probenoberfläche  $P_0$ <sup>1</sup> zu  $P_n$  ( $P_n = P_{abs}/P_0$ ) normalisiert. Für die Normierung wird der Pentacen-Absorptionskoeffizient von ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) angenommen [103].

$$\frac{I_{Ph}}{I_D P_n} \approx \frac{n_{Ph}}{n_D P_n} \quad (5.7)$$

Das Ergebnis des normierten Verhältnis der Ladungsträgerdichten ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Für die drei Proben mit den unterschiedlichen Substraten und damit unterschiedlichen, effektiven Permittivitäten, ist  $n_{Ph}/n_D P_n$  in Abhängigkeit der an die Proben angelegten Spannungen aufgetragen.



**Abbildung 5.9.:** Verhältnis der normierten Ladungsträgerdichten  $n_{Ph}/n_D P_n$

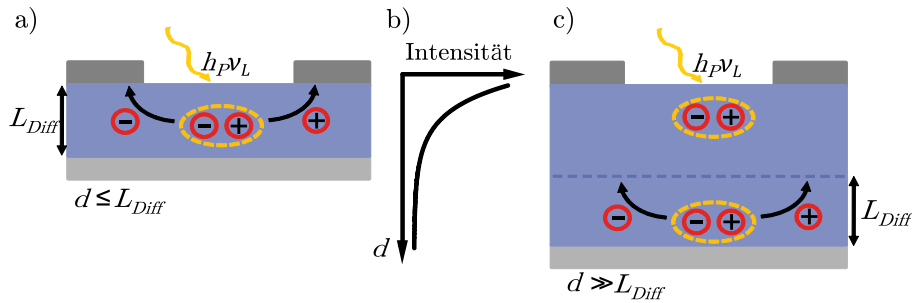
In Pentacenschichten auf den  $\text{SiO}_2$ -Substraten mit der niedrigsten Permittivität ( $\epsilon_r = 3,7$ ), wird ein Verhältnis der Ladungsträgerdichten von bis zu 75 erreicht. Mit einer höheren Permittivitätszahl des  $\text{TiO}_2$ -Substrates ( $\epsilon_r = 88$ ) erreicht  $n_{Ph}/n_D P_n$  einen Wert von bis zu 150. Bei der Charakterisierung der Proben auf dem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat, das heißt dem Substrat mit der höchsten Permittivität ( $\epsilon_r = 300$ ), erreicht das Verhältnis der Ladungsträgerdichten sogar einen Wert von bis zu 750. Das heißt: mit steigender Substratpermittivität, steigt die Effizienz der photogenerierten, freien Ladungsträger. Die Kurven der Proben auf  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SrTiO}_3$  weisen im Gegensatz zu der Kurve der  $\text{SiO}_2$ -Probe ein Maximum der Verhältnisse auf. Dies liegt am Ansteigen des Dunkel-

<sup>1</sup> $P_0$  wird mittels einer Photodiode gemessen und über die Fläche der Photodiode und der beleuchteten Probenfläche bestimmt.

stromes. Schon kleinste Stromanstiege sorgen in  $n_{Ph}/n_{DPn}$  für einen Abfall der Kurven.

### Einfluss der Pentacen-Schichtdicken auf die Exzitonentrennung

Liegen die erhöhten  $n_{Ph}/n_{DPn}$ -Werte, wie angenommen, an der erhöhten Substratpermittivität und damit einer erhöhten effektiven Schichtpermittivität, sollte der Effekt eine Abhängigkeit von der Schichtdicke aufweisen. Liegt die Schichtdicke  $d$  der Probe im Bereich der Exzitonendiffusionslänge  $L_{Diff}$ , oder ist geringer als diese, können alle erzeugten Exzitonen die Grenzfläche zum high- $k$  Substrat erreichen und in freie Ladungsträger separiert werden, wie in Abbildung 5.10 a) skizziert. Die freien Ladungsträger werden dann über die Elektroden extrahiert. Mithilfe der Absorption des Lichtes nach Lambert-Beer (Abbildung 5.10 b)) wird deutlich, dass bei Schichtdicken die wesentlich größer als  $L_{Diff}$  sind, kaum noch Exzitonen die Grenzfläche zum high- $k$  Substrat erreichen. Somit können sie auch nicht in freie Ladungsträger getrennt werden, siehe Abbildung 5.10 c). Dies führt zu einem reduzierten Verhältnis der Ladungsträgerdichten.

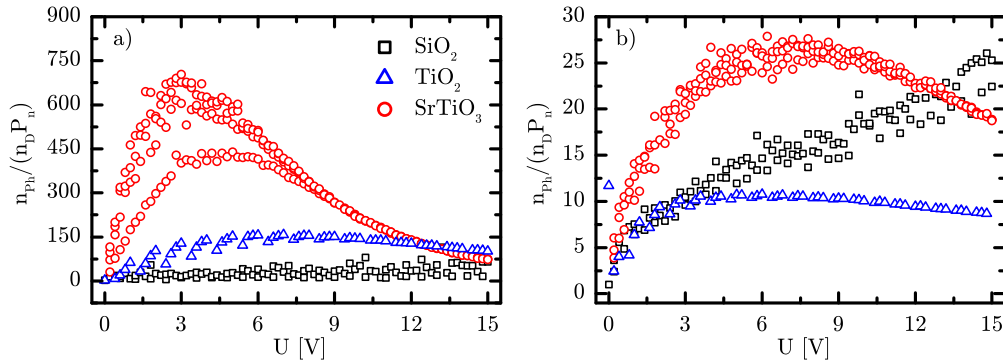


**Abbildung 5.10.:** Schichtdickenabhängigkeit der Exzitonendissoziation für a)  $d \leq L_{Diff}$ , b) Veranschaulichung der Lambert-Beerschen Absorption des Lichtes und c)  $d \gg L_{Diff}$ , veröffentlicht in [104]

Dies soll mit den folgenden Experimenten verifiziert werden. Dafür werden Proben mit  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten und unterschiedlichen Pentacenschichtdicken untersucht.

Exzitonen in Pentacen besitzen eine Diffusionslänge von  $L_{Diff,Pentacen} \leq 80 \text{ nm}$  [105, 106, 107]. Für die Schichtdicke im Rahmen der Exzitonendiffusionslänge wird eine Pentacenschichtdicke von 205 nm verwendet. Diese Schichtdicke ist notwendig, um

ausreichend Exzitonen zu erzeugen um eine effektive Messung der Photoströme gewährleisten zu können. Es muss dabei ein Mittelweg zwischen der notwendigen Nähe der Generation zur Pentacen / high- $k$ -Grenzfläche und zur erzeugten Anzahl der Exzitonen gefunden werden. Für den Fall, dass die Exzitonen nicht mehr die Pentacen / high- $k$ -Grenzfläche erreichen können, werden Pentacenschichtdicken von 1110 nm verwendet.



**Abbildung 5.11.:** Vergleich der normalisierten photogenerierten Ladungsträgerdichten mit verschiedenen Pentacen-Schichtdicken, a) 205 nm und b) 1110 nm, veröffentlicht in [104]

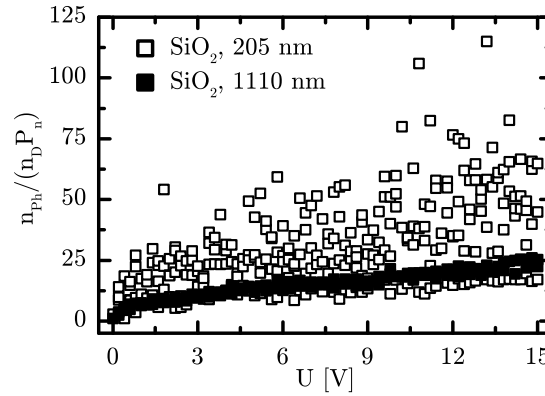
In Abbildung 5.11 a) sind die Ladungsträgerverhältnisse in Proben mit 205 nm-Pentacenschichtdicke zu sehen, welche bereits oben beschrieben wurden. Dem gegenüber sind in Abbildung 5.11 b) die Ladungsträgerverhältnisse in Proben mit einer Schichtdicke von 1110 nm gestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ladungsträgerverhältnisse von Proben auf  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SrTiO}_3$  in den dicken Pentacen-Schichten deutlich geringer sind, als in den 205 nm dicken Schichten. In den  $\text{TiO}_2$ -Proben erreichen die Ladungsträger nur noch ein Verhältnis von bis zu 10 und in den  $\text{SrTiO}_3$ -Proben nur noch ein Verhältnis von bis zu 30. Es erreichen deutlich weniger Exzitonen die high- $k$  Grenzfläche, wodurch weniger Exzitonen in freie Ladungsträger dissoziiert werden können.

Bei dem Vergleich der  $n_{ph}/n_D P_n$ -Werte der  $\text{SiO}_2$ -Proben ist kein Unterschied erkennbar. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.12 ausschließlich die  $\text{SiO}_2$ -Proben mit den unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt. Die Schwankungen der  $n_{ph}/n_D P_n$ -Werte kommen durch den niedrigen Dunkelstrom in den dünneren Schichten zustande.

Erklärt werden kann der fehlende Effekt durch die Permittivität von  $\text{SiO}_2$ . Siliziumdi-





**Abbildung 5.12.:** Normalisierte photogenerierten Ladungsträgerdichten in Proben auf SiO<sub>2</sub> mit verschiedenen Pentacen-Schichtdicken, veröffentlicht in [104]

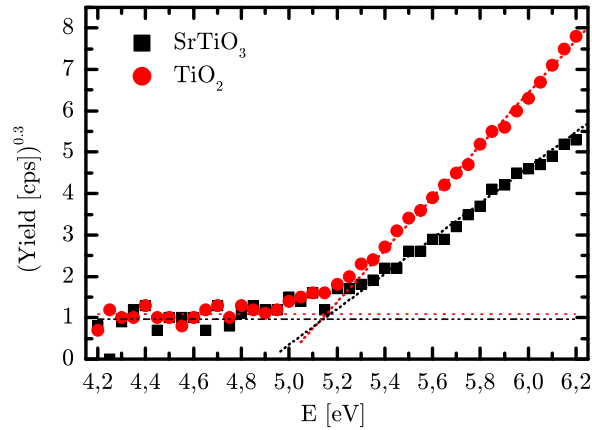
oxid besitzt eine relative Permittivität von 3,7 [82], womit es im Bereich der typischen Permittivitätszahlen von organischen Materialien liegt, welche eine relative Permittivität von 3-4 besitzen [24]. Damit wird bei Proben auf SiO<sub>2</sub> die effektive Permittivität nicht erhöht, bzw. es ist keine low- $k$  / high- $k$ -Grenzfläche vorhanden, an der die Exzitonen aufgrund der Ausbildung von Spiegelladungen besser getrennt werden können.

### Verifizierung des permittivitätsabhängigen Effektes

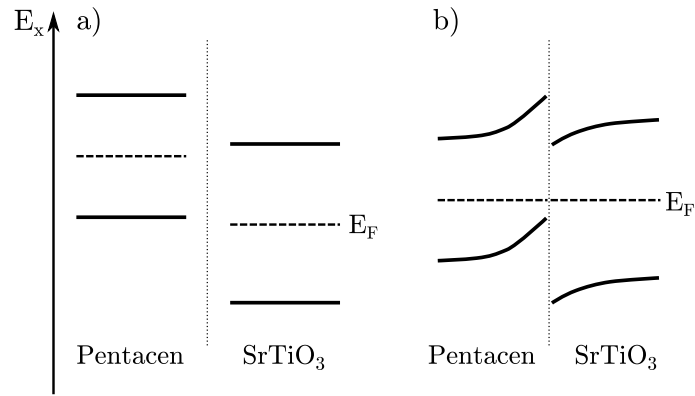
Der beobachtete Effekt, d.h. der Anstieg von  $n_{Ph}/n_D P_n$ , kann auch über eine Übertragung von Ladungsträgern von Pentacen auf das Substrat erklärt werden. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, müssen die Lagen der Energieniveaus zueinander betrachtet werden. Die Bandlücken der Substrate und Lage des HOMO und LUMOs von Pentacen sind bekannt (siehe Kapitel 5.1), das heißt es müssen zuerst noch die Austrittsarbeiten von SrTiO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> bestimmt werden. Hierfür wird die Photoelektronen-Yield-Spektroskopie an Luft durchgeführt.

Die Ergebnisse der Photoelektronen-Yield-Spektroskopie sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Sowohl Strontiumtitanat, als auch Titandioxid, besitzen eine Austrittsarbeit von  $\approx 5,1$ - $5,2$  eV. Der Vergleich dieser Werte mit den Literaturwerten in Tabelle 5.1 zeigt eine gute Übereinstimmung.

Da zu der gleichen Austrittsarbeit auch die Bandlücken beider Substrate ähnlich sind, wird im Folgenden nur SrTiO<sub>3</sub> behandelt. Die Lagen der Energieniveaus sind in Abbildung 5.14 schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.13.:** Messergebnisse der Austrittsarbeit von Strontiumtitanat und Titandioxid,  $\Phi_{\text{SrTiO}_3} \approx 5,1-5,2 \text{ eV}$  und  $\Phi_{\text{TiO}_2} \approx 5,1-5,2 \text{ eV}$



**Abbildung 5.14.:** Schematische Darstellung der Energieniveaus von Pentacene und SrTiO<sub>3</sub>  
a) vor dem Kontakt und b) mit möglicher Kontaktausbildung

Für beide Materialien (Pentacene, Strontiumtitanat) wird angenommen, dass es intrinsische Halbleiter sind und sich das Fermi-Niveau  $E_F$  in der Mitte der Bandlücke befindet.

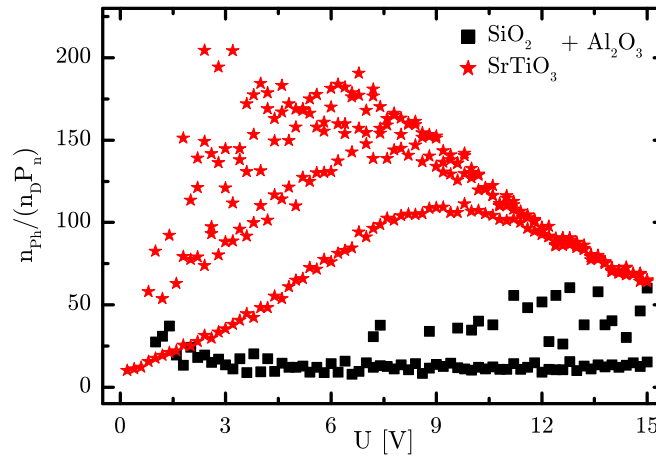
Abbildung 5.14 a) zeigt die schematische Lage der Energieniveaus von Pentacene und Strontiumtitanat zueinander, ohne dass beide Materialien in Kontakt zueinander stehen.

In Abbildung 5.14 b) ist eine mögliche Kontaktausbildung dargestellt. Die Energieniveaus von SrTiO<sub>3</sub> und Pentacene liegen so zueinander, dass eine Barriere ausgebildet wird. Diese verhindert den Ladungstransfer vom Pentacene zum Strontiumtitanat-Substrat. Dennoch kommt es zu einer Bandverbiegung, die auf einen Ladungsübertrag während der Kontaktbildung hinweist. Weiterhin ist die dargestellte Variante nur eine Möglichkeit zur Kontaktausbildung und Verschiebung, bzw. Angleichung der Fermi-Niveaus.

Für eine tatsächliche Analyse der Verschiebung der Energieniveaus bei Kontakt und damit die Bestimmung der Barrierenhöhe, sind weitere Untersuchungen nötig.

Um auszuschließen, dass sich der beobachtete, permittivitätsabhängige Effekt auf keine Ladungsübertragung von Pentacen auf Substrat zurück führen lässt, wird im Folgenden ein weiteres Experiment durchgeführt. Hierfür werden  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{SrTiO}_3$ -Substrate mit ca. einer Monolage Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\approx 0,5 \text{ nm}$ ) beschichtet<sup>2</sup> (Abbildung 5.5 d)). Diese schafft eine gleiche chemische und energetische Grenzfläche zwischen Pentacen und den Substraten.

Auch mit diesen Proben werden  $I(U)$ -Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung aufgenommen und mittels der im vorangegangenen Kapitel ermittelten Gleichungen verrechnet. Das Ergebnis daraus ist in Abbildung 5.15 zu sehen.



**Abbildung 5.15.:** Verhalten der normalisierten photogenerierten Ladungsträgerdichten bei der Einführung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten in Pentacen auf  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$

Mit einem  $n_{Ph}/n_D P_n$ -Wert von bis zu 200, erreicht die Probe auf dem high- $k$   $\text{SrTiO}_3$ -Substrat ein weitaus höheres  $n_{Ph}/n_D P_n$ -Verhältnis als es in der Probe auf  $\text{SiO}_2$  der Fall ist. In der Pentacenschicht auf  $\text{SiO}_2$  erreicht das Verhältnis der Ladungsträgerdichten  $n_{Ph}/n_D P_n$  nur Werte von bis zu 50. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass die unterschiedliche chemische Grenzfläche nicht der Grund für die bessere Exzitonentrennung ist. Außerdem kann damit ebenfalls gezeigt werden, dass kein Ladungs-

<sup>2</sup>Dies erfolgt unter der Annahme, dass sich die Monolage  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf beiden Substraten gleich anlagert.

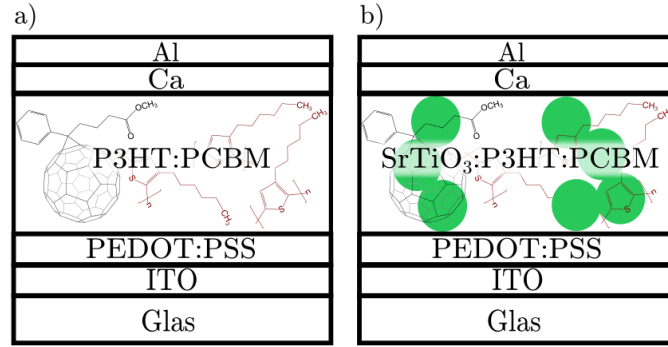
trägertransport über die Substrate erfolgt, sondern ausschließlich über das Pentacen. Der beobachtete positive Einfluss einer erhöhten Dielektrizitätskonstante auf den Photostrom im Pentacen ist demnach auf die Anwesenheit des high- $k$  Substrates zurückzuführen.

## 6. Solarzellenkonzepte und Integration von Nanopartikeln

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Präsenz von high- $k$  Materialien die Coulomb-Wechselwirkung im low- $k$  Material in der Umgebung senkt und dass die Verwendung von high- $k$ -Substraten (hohe Permittivitätszahl) zu einer verbesserten Ladungsträgertrennung in Pentacen sorgt, soll im folgenden Kapitel die Integration von high- $k$  Nanopartikeln in die aktive Schicht untersucht werden. Es werden die effektive Permittivitäten der Schichten mit und ohne Nanopartikel in einer Kondensatoranordnung bestimmt und entsprechende Solarzellen charakterisiert. Darüber hinaus werden die Effekte von integrierten Nanopartikeln auf die Struktur, Transmission und Absorption, sowie die Rekombination der Ladungsträger untersucht.

### 6.1. Aufbau und Solarzellenkonzept

Die grundlegende Struktur von Bulk-Heteroübergang Solarzellen ist bereits im Kapitel 2.3 der Grundlagen erläutert. In Abbildung 6.1 a) ist die typische Schichtabfolge solcher Solarzellen dargestellt, inklusive der im Rahmen der Arbeit verwendeten Materialien. Beim Einbau von high- $k$  Nanopartikeln ist zu beachten, dass die integrierten Nanopartikel teilweise agglomerieren und damit Pfade durch die aktive Schicht bilden (Abbildung 6.1 b)). Dies ist notwendig, damit die freien Ladungsträger entlang dieser Strukturen zu den Elektroden transportiert werden können. Liegen keine perkolierenden Strukturen vor, werden die Ladungsträger durch ihre Spiegelladungen an den high- $k$  Strukturen festgehalten, wie in Kapitel 4, Abbildung 4.5, gezeigt.



**Abbildung 6.1.:** Solarzellenaufbau im Rahmen der Arbeit: a) organische Referenzsolarzellen und b) organische Solarzellen mit integrierten, perkolierenden high- $k$  Nanopartikeln

## 6.2. Materialien

Für die verschiedenen Experimente werden verschiedene Proben benötigt. Werden Solarzellen charakterisiert, ist ein transparentes Substrat notwendig und die Elektroden müssen den Energieniveaus der aktiven Schicht angepasst werden. Zur Untersuchung der Struktur der organischen Schicht, werden keine Elektroden gebraucht. Eine Übersicht zu den einzelnen Experimenten mit den verschiedenen verwendeten Materialien und Schichtabfolgen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Die aktive Schicht steht in der Tabelle für die organische Schicht (P3HT:PCBM), mit oder ohne integrierte high- $k$  Nanopartikel ( $\text{SrTiO}_3$ ). Die Proben ohne Nanopartikel dienen als Referenzproben.

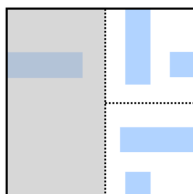
**Tabelle 6.1.:** Probenaufbau für die Charakterisierung der Schichten und Solarzellen

Methode	Substrat	Beschichtung
$I(U)$ -Kennlinien	Glas/ITO	PEDOT:PSS/aktive Schicht/Ca/Al
REM	Si/SiO <sub>2</sub>	PEDOT:PSS/aktive Schicht
Transmission, Reflexion	Glas/ITO	keine
	Glas/ITO	PEDOT:PSS
	Glas/ITO	PEDOT:PSS/aktive Schicht
transiente Absorption	Glas/ITO	PEDOT:PSS/aktive Schicht
GISAXS/GIWAXS	Si/SiO <sub>2</sub>	PEDOT:PSS/aktive Schicht
CV-Messungen	Glas	Al/P3HT/Al
	Glas	Al/P3HT:SrTiO <sub>3</sub> /Al

**Substrate** Als Substrate werden Glassubstrate mit und ohne ITO-Elektrode oder Siliziumwafer verwendet. Es kommen n-Typ Siliziumwafer mit einer nativen Siliziumdioxid-Schicht zum Einsatz, welche eine chemisch polierte Oberfläche aufweisen. Sie besitzen einen spezifischen Widerstand von  $\approx 1\ldots 30 \Omega\text{cm}$ .

Als einfache Glassubstrate kommen Deckgläser der Firma Menzel zum Einsatz. Sie sind  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  groß und sind 0,5-0,6 mm dick.

Des Weiteren werden mit Indium-Zinnoxid (ITO) strukturierte Glassubstrate von Merck KGaA verwendet. Das ITO besitzt eine Schichtdicke von 155 nm, eine Rauigkeit von  $< 5 \text{ nm}$  und eine Leitfähigkeit von  $\approx 5,4 \times 10^5 \text{ S/m}$ . Die Leitfähigkeit wurde mittels Vier-Punkt-Messung ermittelt, die Schichtdicke und Rauigkeit mittels Profilometer. Die Austrittsarbeit von ITO liegt bei  $\Phi \approx 4,7 \text{ eV}$  [56].



**Abbildung 6.2.:** Solarzellensubstrate mit ITO-Struktur, wobei der abgeschattete Bereich in den Experimenten nicht für Solarzellen verwendet wurde

Die bereitgestellten Ausgangssubstrate sind  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  groß und werden entlang der in Abbildung 6.2 gestrichelt dargestellten Linien gebrochen.

**Lochtransportschicht** Für die Lochtransportschicht (HTL, hole transport layer) wird Poly-3,4-ethylenedioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) eingesetzt. Die Strukturformeln der beiden Materialien sind in Abbildung 2.2 zu sehen. Hierfür kommt das PEDOT:PSS vom Typ *CLEVIOS*<sup>TM</sup> P VP Al 4083 Lösung von der Firma Heraeus zum Einsatz. Es liegt in wässriger Form vor, hat einen PEDOT:PSS Gewichtsanteil von 1:6 und insgesamt einen Festkörperanteil von 1,3-1,7 % [108].

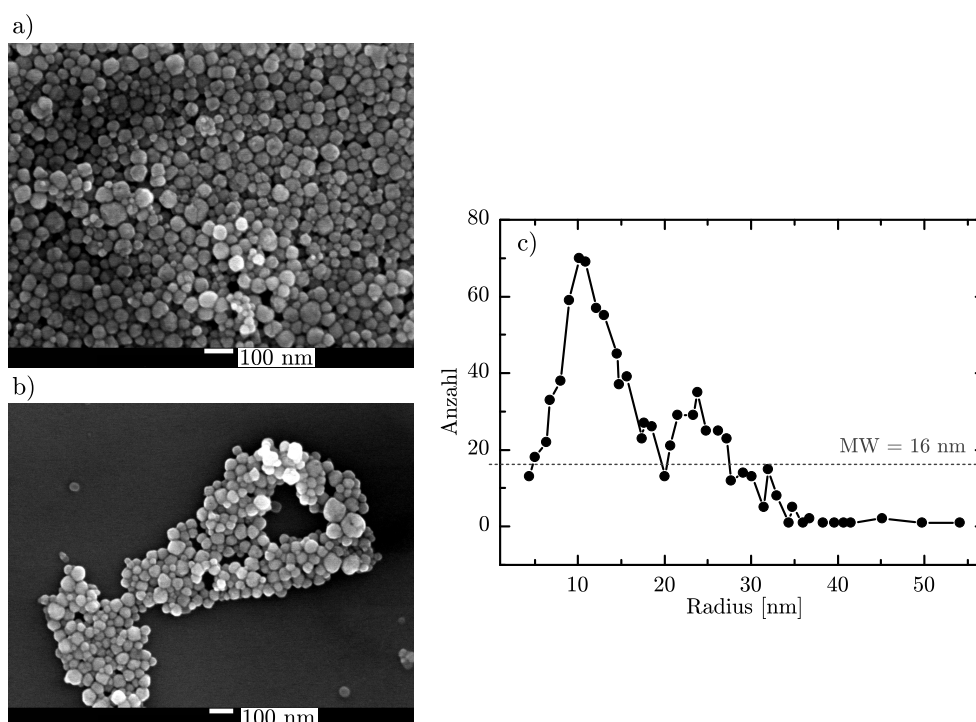
PEDOT:PSS-Dünnschichten haben einen spezifischen Widerstand von  $500\text{-}5000 \Omega\text{cm}$  und eine Austrittsarbeit  $\Phi$  von  $\approx 5,0\text{-}5,2 \text{ eV}$  [109, 108].

**Donator-Akzeptor-System** Das aktive bulk-Heteroübergangssystem der Solarzellen wird aus einem Donator- und einem Akzeptormaterial gebildet. Dabei kommt Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) der Firma Rieke Metals (Sepiolid P200) als Elek-

tronendonator zum Einsatz. Die Anordnung ist hier eine regelmäßige Kopf-Schwanz-Anlagerung der Monomere und wird als *regioregular*, kurz rr, bezeichnet. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.2 abgebildet. Das LUMO liegt bei 3,0-3,2 eV und das HOMO bei 5,0-5,2 eV [110, 4]. Laut Literatur besitzt P3HT eine relative Permittivität von ca. 3 [111, 112, 113].

Als Elektronenakzeptormaterial dient das Fullerenderivat [6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -Butansäure Methylester (PCBM) der Firma Sigma Aldrich (Reinheit > 99,0 %) [114]. Laut Sigma Aldrich liegen die Energieniveaus bei 3,7 eV (LUMO) und 6.1 eV (HOMO). PCBM hat eine Permittivität von ca. 3,9 [111, 49]. Die Strukturformeln beider Halbleiter sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

**Nanopartikel** Aufgrund der hohen Permittivität werden Strontiumtitanat Nanopartikel verwendet (siehe Kapitel 5.1). Die verwendeten high- $k$  Nanopartikel der Firma IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH besitzen eine spezifische Oberfläche von > 10 cm<sup>2</sup>/g. Es besteht eine Reinheit der Partikel von 99,0 % und die Dichte beträgt 5,13 g/cm<sup>3</sup> [115].



**Abbildung 6.3.:** Ermittlung der SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel-Größenverteilung mit a) und b) als Beispiel-REM-Bilder und c) der statistischen Verteilung der Größen mit einem Mittelwert des Radius von 16 nm



Die sphärischen Partikel besitzen einen mittleren Radius von  $\approx 16$  nm, wobei der maximale Radius bei 54 nm liegt (siehe Abbildung 6.3 c)). Zur Bestimmung der Radien werden an REM-Bildern, wie in Abbildungen 6.3 a) und b) zu sehen, verwendet.

**Metalle** Für die elektrischen Charakterisierungen werden Elektroden benötigt. Dafür wird unter anderem Calcium der Firma AlfaAesar mit einer Reinheit von 99 % verwendet. Weiterhin wird Aluminium der Firma ChemPur genutzt. Das Aluminium besitzt eine Reinheit von 99,999 %. Die Austrittsarbeiten der Materialien betragen  $\Phi_{Ca} = 2,87$  eV und  $\Phi_{Al} = 4,28$  eV [55].

## 6.3. Probenpräparation

**Reinigung** Die Substratreinigung erfolgt in 5 Schritten: a) 1 min in Aceton, b) 5 min in einem Aceton:Isopropanol-Gemisch (1:1), c) 5 min in Aceton, d) 5 min in Isopropanol und e) 5 min in deionisiertem Wasser. Alle Schritte werden in einem Ultraschallbecken durchgeführt. Nach dem Reinigen werden die Substrate im Stickstoffstrom getrocknet und im Anschluss für 10 min in einem Ozongenerator bei 110 °C behandelt.

**Herstellung der Lösungen und Dispersionen** Für die Herstellung der Donator-Akzeptor-Lösung müssen P3HT und PCBM in Lösung gebracht werden. Das Verhältnis von P3HT:PCBM sollte bei 1 : 0,8 liegen, bei einem Feststoffanteil von 18 mg/ml in der Lösung [116]. Im Rahmen der Arbeit hat sich jedoch herausgestellt, dass mit den verwendeten Materialien ein Verhältnis von 1 : 0,78 die besten Ergebnisse liefert. Nach Treat et al. werden beide Materialien in Chlorbenzol gelöst und bei 70 °C über Nacht auf dem Magnetprüher gerührt.

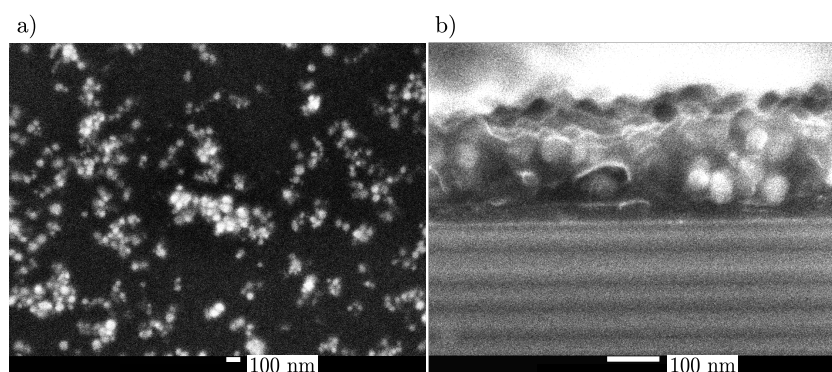
Aufgrund der Integration der SrTiO<sub>3</sub> Nanopartikel muss die Lösung leicht verändert hergestellt werden. Die Organiklösung wird im Rahmen der Experimente ca. 8 h bei 65-70 °C auf dem Magnetprüher in der Glovebox gerührt. Nach diesen 8 h wird die Lösung aufgeteilt, um in einen der beiden Teile SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel hinzuzugeben.

Die Herstellung der P3HT:PCBM-Lösung ist vor der Dispergierung der Nanopartikel notwendig, da sich die SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel nicht in Chlorbenzol dispergieren lassen. Um dies dennoch zu ermöglichen, werden die Nanopartikel in die P3HT:PCBM-Lösung integriert. Die organischen Halbleiter, vor allem das Polymer P3HT, können dabei zur Stabilisierung dienen.

Bevor die Nanopartikel in die Organiklösung gegeben werden können, müssen sie getrocknet werden um die Organik vor Wasserresten, die an den Nanopartikeln anhaften, zu schützen. Dieses Trocknen erfolgt bei 150 °C für 2 h unter Vakuum.

Ein Problem bei Nanopartikeln ist, dass sie schnell agglomerieren. Es sollen zwar perkolierende Pfade bestehen, für die eine gewisse Agglomeration der Nanopartikel notwendig ist, aber diese sollen möglichst fein und gleichmäßig in der Schicht verteilt sein. Um die Agglomerate aufzubrechen und neue Agglomeratbildung zu vermeiden, erfolgt ein Aufmahlen der Nanopartikel in der P3HT:PCBM-Lösung. Dies geschieht mithilfe von 200-300 µm großen, Yttrium-stabilisierten Zinkoxid Mahlperlen. Die P3HT:PCBM-Lösung dient zur Stabilisierung der aufgemahlenen Nanopartikel.

Im Anschluss an die Zugabe der Nanopartikel und Mahlperlen, werden beide Ansätze (mit und ohne Nanopartikel) über Nacht bei 65-70 °C auf dem Magnetrührer in der Glovebox gerührt.



**Abbildung 6.4.:** Verteilung der  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel in der P3HT:PCBM-Schicht: a) Übersichtsbild und b) Querschnitt mit Agglomerat von Nanopartikeln

Bei der Verwendung von 5 mg/ml  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikeln und einer Mahlung über Nacht, kommt es zu einer Verteilung der Nanopartikel wie in Abbildung 6.4 zu sehen. Es sind homogen verteilte Agglomerate zu erkennen (Abbildung 6.4 a)), welche durch die aktive Schicht hindurch reichen. Dies ist in Abbildung 6.4b) zu erkennen, in welcher ein Querschnitt durch einen Teil der aktiven Schicht zu erkennen ist, in welchem sich ein Agglomerat an Nanopartikeln befindet.

Vor dem Aufbringen der Lösung auf die Halbzuge ist es notwendig, die Lösung und die Dispersion zu filtern um größere Nanopartikel-Agglomerate, aber auch P3HT:PCBM-Agglomerate, zu vermeiden. Dafür wird für die reine P3HT:PCBM-Lösung ein 0,7 µm Filter und für die  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Dispersion eine Reihe von aufeinander gesteckten Filtern (2,7+1,2+0,7 µm) genutzt.

Eine Übersicht über die Abfolge der Lösungs- und Dispersionsherstellung (P3HT:PCBM und  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM) ist in Anhang A.1 dargestellt.

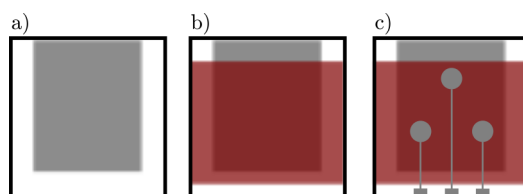
Um die effektive Permittivität der Organik-Nanopartikel-Schicht zu bestimmen, werden die Schichten in eine Kondensatorkonfiguration gebracht und die Kapazität der Schichten gemessen. In diesem Fall wird auf das PCBM verzichtet und es werden reine P3HT-Schichten mit  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT-Schichten verglichen. Die Ausgangslösung für die Dispersion besteht aus in Chlorbenzol gelöstem P3HT und wird ca. 2 h bei 65-70 °C auf dem Magnetrührer in der Glovebox gerührt. Die dafür verwendeten Konzentrationen an P3HT in Chlorbenzol sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. In die P3HT-Lösungen mit integrierten Nanopartikeln, wird unter Vakuum ausgeheiztes Strontiumtitanat zugegeben. Die entsprechenden Konzentrationen sind ebenfalls in Tabelle 6.2 aufgelistet. Es werden für die Proben in Kondensatorfiguration mit Nanopartikeln zwei verschiedene Konzentrationen an Nanopartikeln verwendet. Zum einen ergibt sich damit für Dispersion A ein  $\text{SrTiO}_3$  zu P3HT-Verhältnis von 1:3,2 und zum anderen ergibt sich damit für Dispersion B ein Masseverhältnis von 1:3,8.

Die Dispersion der Nanopartikel erfolgt wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Sowohl die Nanopartikeldispersionen als auch die P3HT-Referenzlösung werden über Nacht in der Glovebox gerührt.

**Herstellung der Proben für die Impedanzspektroskopie** Um die Impedanzspektroskopie durch zu führen, werden Proben in Kondensatorkonfiguration hergestellt. Es werden 100 nm dicke Aluminium-Elektroden auf Glassubstrate aufgedampft (Abbildung 6.5a)). Diese werden vor der weiteren Beschichtung der Substrate mittels P3HT, bzw.  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT, erneut für 5 min in Aceton und 5 min in Isopropanol bei ca. 40 °C im Ultraschallbad gereinigt. Weiterhin werden die metallisierten Substrate direkt vor der Abscheidung der organischen Schicht mit Chlorbenzol auf der Lackschleuder abgespült. Im Anschluss werden die P3HT oder  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT Schichten aufgebracht (Abbildung 6.5b)) und 130 nm Aluminium *Top*-Elektroden aufgedampft (Abbildung 6.5c)).

**Tabelle 6.2.:** Zusammensetzungen der Dispersionen für die Impedanzspektroskopie

Schicht	$c_{\text{P3HT}}$ mg/ml	$c_{\text{SrTiO}_3}$ mg/ml	$\text{SrTiO}_3$ :P3HT
$\text{SrTiO}_3$ :P3HT (A)	19,98	6,24	1:3,2
$\text{SrTiO}_3$ :P3HT (B)	21,25	5,64	1:3,8



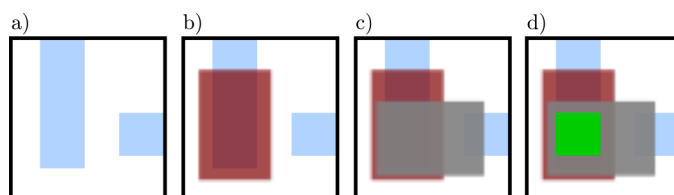
**Abbildung 6.5.:** Aufbau der Elektrodenkonfiguration für die Impedanzspektroskopie a) metallisiertes Glassubstrat, b) aufgebraute Organik-Schicht und c) aufgedampfte top-Elektroden

Die Geometrie der *Top*-Elektroden wurde so gewählt, dass pro Probe drei Kondensatorkonfigurationen entstehen. Aufgrund der verlängerten Zuleitung der mittleren Elektrode, wird dieser Elektrode eine aktive Fläche von  $2,16 \text{ mm}^2$  zugeordnet. Die beiden äußeren Elektroden haben eine Fläche von  $1,77 \text{ mm}^2$ .

**Solarzellenherstellung** Nach der Reinigung der Substrate (Abbildung 6.6 a)), wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, wird PEDOT:PSS mit der Lackschleuder aufgebracht (4000 rpm, 40 s) und anschließend bei  $165^\circ\text{C}$  für 10 min auf einer Heizplatte ausgeheizt [116].

Anschließend werden die Proben in eine Glovebox mit Stickstoffatmosphäre eingebracht und kommen ab diesem Punkt nicht mehr mit Sauerstoff und Wasser in Verbindung. In der Glovebox wird die aktive Schicht aufgebracht. Dies erfolgt ebenfalls mittels Lackschleuder bei 700 rpm für 40 s und 5 s bei 2000 rpm [116]. Um die richtige Kontaktierung zu gewährleisten, werden die Kontakte wie in Abbildung 6.6 b) zu erkennen, mithilfe eines Wattestäbchens frei gewischt.

Um die Solarzellen zu komplettieren, werden die Metalle Calcium (50-60 nm) und Aluminium ( $\approx 150\text{nm}$ ) aufgedampft (Abbildung 6.6 c)).



**Abbildung 6.6.:** Vereinfachte Prozessabfolge der Solarzellenpräparation, a) Substrat mit ITO-Struktur, b) Organik-Schichten (PEDOT:PSS und aktive Halbleiter), c) *Top*-Elektroden und d) aktive Fläche der Solarzellen (grün)

Die fast fertigen Zellen werden jetzt unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt um die Morphologie der aktiven Schicht zu optimieren und den Kontakt zwischen Organik und

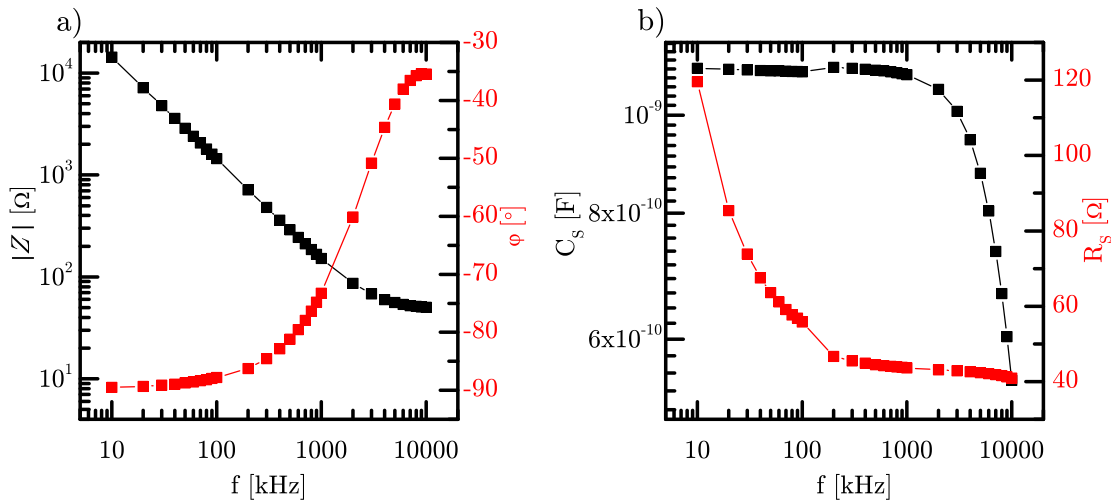
Metall zu verbessern (5 min, 150 °C, [117]). Die aktive Fläche der Solarzelle (Abbildung 6.6 d)) beträgt 0,2 cm<sup>2</sup>.

Die Schichtherstellung für die strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen erfolgt analog zur Schichtherstellung der Solarzellen.

## 6.4. Ergebnisse und Diskussion

### 6.4.1. Effektive Permittivität der P3HT-Schicht mit integrierten high- $k$ Nanopartikeln

Wie im Kapitel 4 betrachtet, soll mithilfe integrierter high- $k$  Materialien die Coulomb Wechselwirkung zwischen zwei Ladungsträgern reduziert werden. Diese Reduktion der Coulomb-Wechselwirkung im Umfeld eines high- $k$  Materials kann auch durch eine erhöhte effektive Permittivität der kompletten Schicht betrachtet werden. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die effektive Schichtpermittivität untersucht, mit und ohne SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikelintegration in P3HT. Die Bestimmung der Permittivität der Schichten erfolgt über Impedanzspektroskopie an Proben mit Kondensatoranordnung.

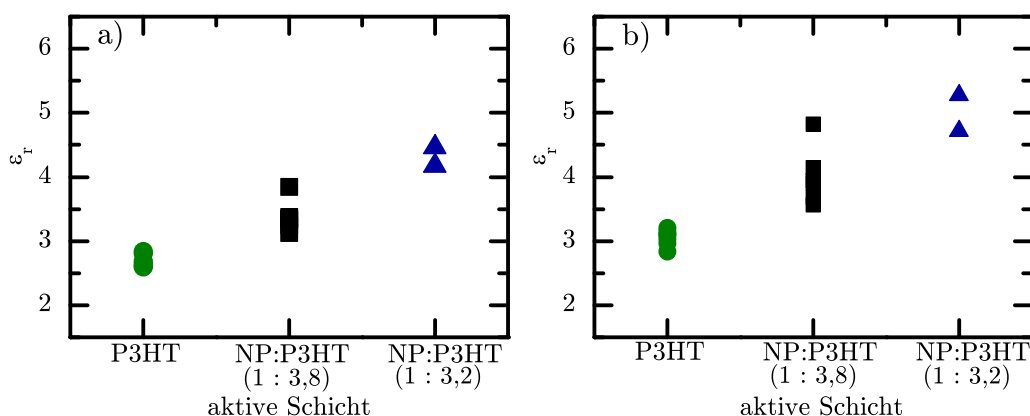


**Abbildung 6.7.:** Ergebnisse der frequenzabhängigen kapazitiven Messungen einer Probe mit integrierten SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln a) gemessene Impedanzen  $Z$  und Phasen  $\varphi$  und b) die gemessene Kapazität und der Serienwiderstand

Ein beispielhaftes Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Abbildung 6.7 a) zeigt den zugehörigen, Betrags-Impedanzverlauf und den zugehörigen

Phasengang in Abhängigkeit der Frequenz. Aufgrund des Kurvenverlaufes, der bis zu einer Frequenz von 100 kHz einen Phasenunterschied von  $90^\circ$  zeigt, ist für weitere Messungen das Serienwiderstand-Ersatzschaltbild zu wählen (siehe Kapitel 3.1). Dies führt zu Messungen der Kapazität und des Serienwiderstands in Abbildung 6.7 b). Sowohl die Referenzproben, als auch Proben mit verschiedenen Nanopartikelkonzentrationen werden wie die gezeigten Beispiele gemessen.

Für die Bestimmung der effektiven Permittivität der Dünnschichten werden die Kapazitäten bei einer Frequenz von 40 kHz und Gleichung 3.1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 a) zusammengefasst.



**Abbildung 6.8.:** Berechnete Permittivitäten der P3HT- und  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT- Schichten für a) die gemessenen Kapazitätswerte und b) mit den um  $\text{Al}_2\text{O}_3$  korrigierte Schichten

Es ist sichtbar, dass die P3HT-Schichten mit integrierten high- $k$  Strontiumtitanat-Nanopartikeln eine höhere Permittivität aufweisen, als reine P3HT-Schichten. Die Permittivitäten von P3HT liegen zwischen 2,60 und 2,84, wohingegen die Permittivitäten mit integrierten Nanopartikeln im Verhältnis ( $\text{SrTiO}_3$ :P3HT = 1:3,8) zwischen 3,15 und 3,85 liegen. Bei Erhöhung der Nanopartikelkonzentration auf ein P3HT: $\text{SrTiO}_3$ -Verhältnis von 1:3,2 steigen die Permittivitäten sogar auf 4,17 bis 4,46.

Wie bereits im Kapitel 6.2 geschrieben, liegen die Literaturwerte der Permittivität von P3HT bei 3 [111, 112, 113]. Nimmt man an, dass die Literaturwerte korrekt sind, weichen die hier bestimmten Permittivitätswerte um rund 10 % von den Literaturwerten ab.

Diese Abweichung der Permittivität kann mit der Ausbildung einer Aluminiumoxidschicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf den Elektroden erklärt werden. Um die mögliche Abweichung zu

korrigieren, wird anhand der gemessenen P3HT-Kapazitäten und der Annahme von  $\epsilon_{r,P3HT} = 3$  eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kapazität berechnet. Mit dieser werden im Anschluss die gemessenen Gesamtkapazitäten der  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT-Schichten ( $C_{ges}$ ) zur  $C_{aktiv}$  korrigiert:

$$C_{aktiv} = \frac{1}{\frac{1}{C_{ges}} - \frac{2}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}} \quad (6.1)$$

Mithilfe der korrigierten Kapazitätswerten werden die effektiven Permittivitäten der Dünnschichten erneut berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 b) dargestellt. Die relativen Permittivitäten von P3HT liegen nun mit 2,84 bis 3,20 im Rahmen des bekannten Literaturwertes, wohingegen die Permittivitäten der  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT Schichten auch im korrigierten Fall noch höher liegen. So nehmen die relativen Permittivitäten bei einem  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT-Verhältnis von 1:3,8 Werte zwischen 3,57 und 4,83 an und die relativen Permittivitäten bei einem Verhältnis von 1:3,2 liegen bei 4,72 bis 5,27. Es ist somit eindeutig eine Erhöhung der effektiven Schichtpermittivität zu erkennen, welche zu einer Reduktion der Coulomb-Wechselwirkung in der  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT Schicht führt!

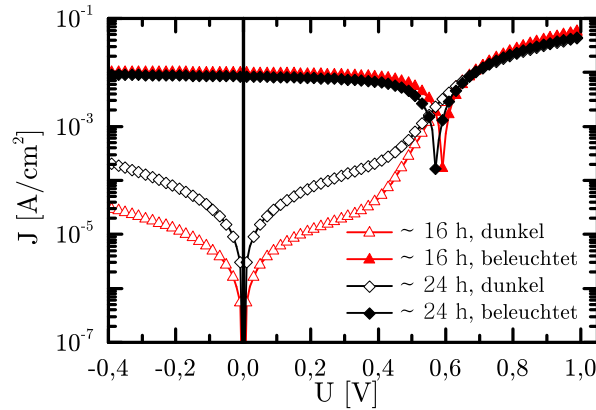
Da die Schichtdicke, und damit der Abstand zwischen den Elektroden, nur  $\approx 70$  nm beträgt und somit weitaus kleiner ist, als die Fläche des Kondensators, kann ein idealer und unendlich ausgedehnter Kondensator angenommen werden, wodurch das Streufeld vernachlässigbar ist.

Eine beispielhafte Berechnung des zu vernachlässigenden Streufeldes befindet sich im Anhang A.2.

### 6.4.2. Erste Solarzellen

Nach der theoretischen Betrachtung des Einflusses eines high- $k$  Materials auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern in der Nähe eines low- $k$  Materials (siehe Kapitel 4), der Untersuchung der Ladungsträgertrennung in Pentacen-Schichten in der Nähe von high- $k$  Substraten (siehe Kapitel 5) und der Erhöhung der effektiven Permittivität einer P3HT Schicht mit integrierten high- $k$   $\text{SrTiO}_3$  Nanopartikeln (Kapitel 6.4.1), werden in diesem Kapitel organische Bulk-Heteroübergang Solarzellen mit in die aktive Schicht integrierte high- $k$   $\text{SrTiO}_3$  Nanopartikel untersucht. Hierfür werden Solarzellen mit einer Glas/ITO/PEDOT:PSS/Organik/Ca/Al Schichtabfolge hergestellt

und dienen als Referenzzellen. Die zu untersuchenden Solarzellen mit integrierten Nanopartikeln haben die Schichtabfolge Glas/ITO/PEDOT:PSS/SrTiO<sub>3</sub>:P3HT:PCBM/Ca/Al. Die Solarzellen werden mittels Sonnensimulators (AM1.5, 1000 W/m<sup>2</sup>) beleuchtet (Hellkennlinie) und ebenfalls unbeleuchtet (Dunkelkennlinie) vermessen.



**Abbildung 6.9.:** Solarzelle ohne Nanopartikel mit unterschiedlichen Rührzeiten

Aufgrund der benötigten längeren Rührzeit der Organik mit integrierten Nanopartikeln, muss zuerst untersucht werden, welchen Effekt eine verlängerte Rührzeit der P3HT:PCBM-Lösung auf die Eigenschaften der Solarzellen haben. Zu diesem Zweck werden Solarzellen mit einer Rührzeit von 16 h als auch Solarzellen mit einer verlängerten Rührzeit von 24 h hergestellt. Beide Solarzellenvarianten weichen mit ihren Herstellungsparametern von der in Kapitel 6.3 beschriebenen Probenpräparation ab. Sie haben beide ein P3HT:PCBM-Verhältnis von 1:0,79 und wurden mit 150 °C für 10 min ausgeheizt.

Das Ergebnis dieses Versuches ist in Abbildung 6.9 zu sehen. Die Solarzelle mit 16 h Rührzeit weist einen Füllfaktor von 0,58 und eine Effizienz von 3,35 % auf. Diese Werte stehen in gutem Übereinklang mit den in der Literatur bekannten Werten von zum Beispiel 3,2 %. [50] Die Werte für die Kurzschluss-Stromdichte und die Leerlaufspannung sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Verglichen damit hat die Solarzelle mit einer verlängerten Rührzeit nur eine Effizienz von 2,22 % und einen Füllfaktor von 0,53. Desweiteren sind auch Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung kleiner, wenn die Rührzeit der Organiklösung verlängert wird. Demnach führt eine verlängerte Rührzeit der Organiklösung zu strukturellen Veränderungen, die sich negativ auf die Solarzeleigenschaften auswirken. Mögliche Veränderungen sind hierbei die Schichtstruktur und eine mögliche Degrade-



dation der Organischen Halbleiter. Die Veränderung der Schichtmorphologie wird in Kapitel 6.4.4 betrachtet. Für Untersuchungen zum Einfluss der Nanopartikelintegration auf die Solarzellen, hat die Veränderung der Kennwerte keinen Einfluss, da beide Solarzellentypen gleichermaßen hergestellt werden.

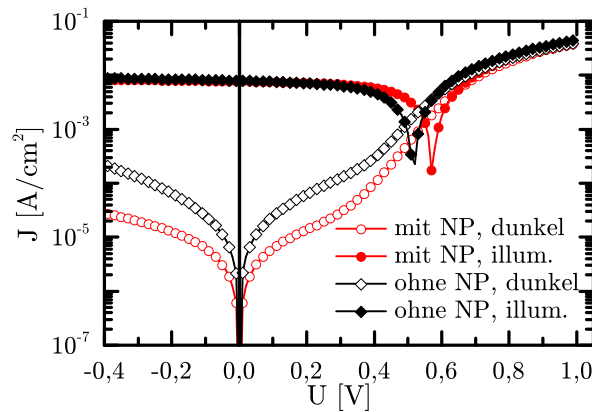
**Tabelle 6.3.:** Kennwerte vermessener P3HT:PCBM-Solarzellen mit verschiedenen Rührzeiten der Organiklösung<sup>1</sup>

Rührzeit der Organiklösung	$J_{sc}$ [ $mA/cm^2$ ]	$V_{oc}$ [V]	FF	$\eta$ [%]
$\approx 16$ Stunden	9,74	0,59	0,58	3,35
$\approx 24$ Stunden	8,13	0,57	0,53	2,44

Nun erfolgt die Integration der Nanopartikel in die aktive P3HT:PCBM-Schicht. Hierfür werden die Parameter wie unter dem Kapitel der Probenpräparation (Kapitel 6.3) zur Herstellung der Solarzellen verwendet.

Die Ergebnisse des Vergleiches von Solarzellen mit und ohne integrierten Nanopartikeln sind an zwei Beispielsolarzellen in Abbildung 6.10 dargestellt.

Für die in Abbildung 6.10 dargestellte Solarzelle mit integrierten high- $k$  Nanopartikeln



**Abbildung 6.10.:** Vergleich einer Referenzzelle mit einer Solarzelle mit Nanopartikeln, veröffentlicht in [118]

wird eine Effizienzsteigerung von 17 % im Vergleich zu der Referenzzelle beobachtet. Das heißt die Effizienz wurde von 2 % auf 2,34 % erhöht. Füllfaktor FF und Leerlaufspannung  $V_{oc}$  haben sich um circa 10 % verbessert, das heißt die Werte haben sich von 0,49 (FF) und 0,52 V auf 0,54 (FF) und 0,57 V mit Integration der Nanopartikel erhöht. Die Kurzschluss-Stromdichte  $J_{sc}$  hat sich allerdings verringert, und zwar von

<sup>1</sup>Es ist zu beachten, dass das P3HT:PCBM-Verhältnis hier 1:0,79 beträgt, und damit von der typischen Zusammensetzung abweicht.

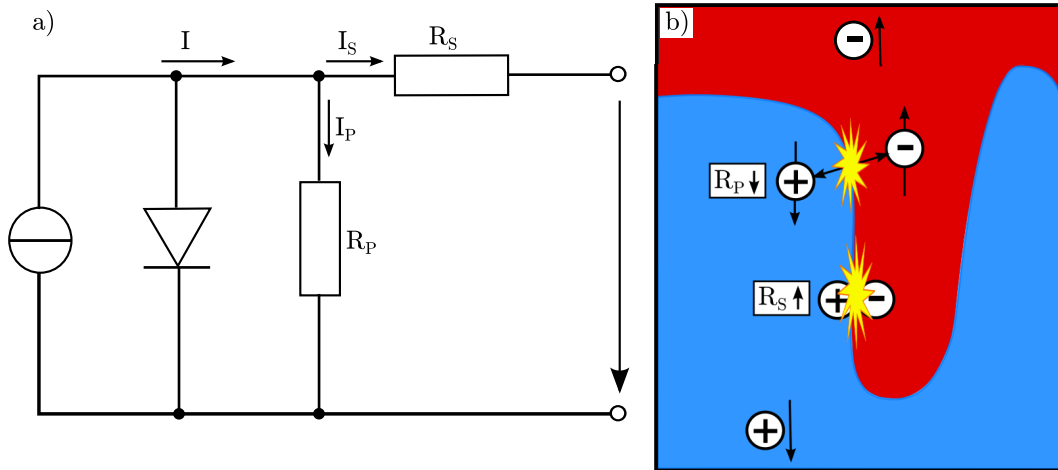
$7,9 \text{ mA/cm}^2$  für Solarzellen ohne Nanopartikel um 3,6 % auf  $7 \text{ mA/cm}^2$  mit integrierten high- $k$  Nanopartikeln (veröffentlicht in [118]).

Die statistischen Kennwerte, aufgeführt in Tabelle 6.4, bestätigen die Verbesserung der Solarzellen mit integrierten high- $k$  Nanopartikeln. In der Tabelle sind sowohl die Mittelwerte zweier Referenzzellen, als auch die Mittelwerte von 7 Hybridsolarzellen ( $\text{SrTiO}_3\text{:P3HT:PCBM}$ ) aufgeführt. Für die Hybridsolarzellen sind außerdem die  $2\sigma$  Standardabweichung aufgelistet. Die relativ hohe Standardabweichung für die Kurzschluss-Stromdichte und die Leerlaufspannung sind auf eine Ausreißerprobe zurückzuführen, welche das Ergebnis von nicht optimierten Prozessbedingungen ist.

**Tabelle 6.4.:** Kennwerte der vermessenen Solarzellen, mit den zugehörigen  $2\sigma$  Standardabweichungen (veröffentlicht in [118])

Probe (Anzahl)	$J_{sc} [\text{mA/cm}^2]$	$2\sigma$	$V_{oc} [\text{V}]$	$2\sigma$	FF	$2\sigma$	$\eta [\%]$	$2\sigma$
ohne $\text{SrTiO}_3$ (2x)	8,11	-	0,54	-	0,48	-	2,07	-
mit $\text{SrTiO}_3$ (7x)	7,73	0,86	0,57	0,016	0,51	0,065	2,25	0,46

Zur Interpretation der Ergebnisse kann ein einfaches Ersatzschaltbild (Abbildung 6.11 a)) und eine Skizze des bulk-Heteroübergangs (Abbildung 6.11 b)) herangezogen werden.



**Abbildung 6.11.:** Zuordnung von Äquivalenzwiderständen zu elementaren Prozessen in einer organischen Solarzelle a) einfaches Ersatzschaltbild einer Solarzelle und b) Mechanismen in bulk-Heteroübergang Solarzellen

Abbildung 6.11 b) zeigt, wie verschiedene Rekombinationsvorgänge in den bulk-Heteroübergang Solarzellen die Äquivalenzwiderstände beeinflussen. So führt die nicht-geminale Rekombination der Ladungsträger zu einem reduzierten Parallelwiderstand

$R_P$ , da die Ladungsträger zum Stromfluss beitragen, aber nicht an der offenen Klemme ankommen. Das heißt die nicht-geminale Rekombination verringert die Leerlaufspannung  $V_{oc}$ .

Die geminale Rekombination der Ladungsträger bewirkt einen Anstieg des Serienwiderstandes  $R_S$ . Das heißt bei einer besseren Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger, aber gleichbleibender nicht-geminaler Rekombination sinkt der Serienwiderstand und der Kurzschluss-Strom  $I_S$  steigt. Ein Anstieg von  $I_S$  kann auch durch eine geringere Beleuchtungsintensität verursacht werden. Durch die konstanten Messbedingungen für die Solarzellencharakterisierung ist dies hier nicht der Fall.

Um im Folgenden die Solarzellenkennwerte den Rekombinationsmechanismen zuzuordnen zu können, werden die Äquivalenzwiderstände wie in Kapitel 3.4 beschrieben, ermittelt (siehe Tabelle 6.5). In Solarzellen mit der aktiven Schicht bestehend aus P3HT:PCBM liegt ein Serienwiderstand von  $84\ \Omega$  und ein Parallelwiderstand von  $1795\ \Omega$  vor. Mit Integration verändert sich der Serienwiderstand nicht ( $R_S = 85\ \Omega$ ), aber der Parallelwiderstand steigt auf  $2704\ \Omega$  an.

**Tabelle 6.5.:** Bestimmte Widerstände der vermessenen Solarzellen

aktive Schicht	$R_S[\Omega]$	$R_P[\Omega]$
P3HT:PCBM	84	1795
SrTiO <sub>3</sub> :P3HT:PCBM	85	2704

Ein Anstieg der Kurzschluss-Stromdichte sowie ein Anstieg des Serienwiderstandes, sind für das verwendete System nicht zu erwarten, da für P3HT:PCBM-Systeme die Exzitonen-Trennungseffizienz an der Akzeptor-Donator-Grenzfläche bereits bei 100 % liegt. [50, 119] Demnach werden die verbesserten Solarzelleneigenschaften der Hybridzellen nicht durch eine verbesserte Exzitonen-Trennung verursacht.

Nach den vorangegangenen Untersuchungen ist klar, dass integrierte high- $k$  Nanopartikel zu einem Anstieg der effektiven Permittivität der Hybridschicht führen. Daraus resultiert eine reduzierte Coulomb-Wechselwirkung, was zu einer Verringerung der nicht-geminalen Rekombinationswahrscheinlichkeit während des Ladungsträgertransportes führt. Hieraus folgt ein Anstieg des äquivalenten Parallelwiderstandes  $R_P$  wie in Abbildung 6.11 a) dargestellt. Ein erhöhter  $R_P$  ruft einen Anstieg in der makroskopischen Leerlaufspannung hervor [120].

Darüber hinaus kann ein Anstieg des Parallelwiderstandes zu einem Anstieg der Kurzschluss-Stromdichte führen. In den Experimenten wird jedoch ein Abfall der Kurz-

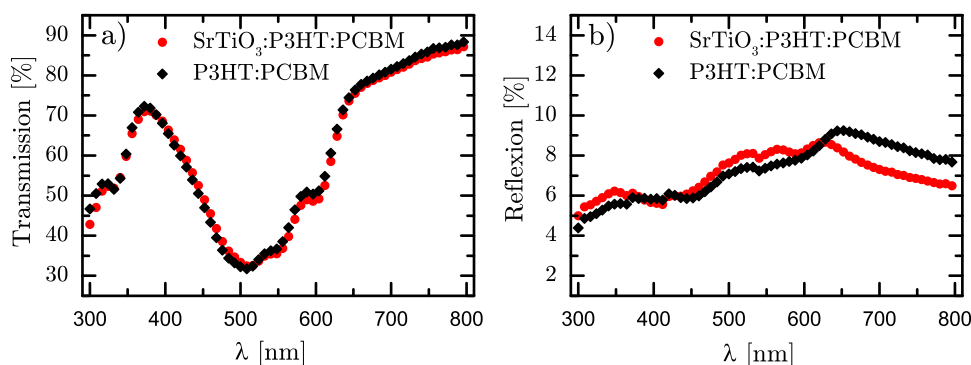
schluss-Stromdichte beobachtet. Dies kann durch die integrierten  $\text{SrTiO}_3$  Nanopartikel und damit durch eine Verringerung des photoaktiven Anteiles der organischen Dünnschicht erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit, die verringerte Kurzschluss-Stromdichte zu erklären, ist eine Verschlechterung der Morphologie der Halbleiter.

Um zu untersuchen ob eine veränderte Transmission bzw. Reflexion oder eine veränderte Morphologie in den Schichten mit integrierten Nanopartikeln vorliegt, werden im Folgenden spektroskopische Untersuchungen (Kapitel 6.4.3.1) und Strukturanalysen der Schichten (Kapitel 6.4.4) durchgeführt.

### 6.4.3. Spektroskopische Untersuchungen der Hybridschichten

#### 6.4.3.1. Transmission und Reflexion der aktiven Schichten

Ein wichtiger Punkt im Vergleich zwischen den Schichten mit und ohne high- $k$  Nanopartikeln ist die Absorption der Schichten im Vergleich zueinander. Dieser Aspekt ist wichtig, um festzustellen, ob die erhöhte Effizienz durch eine erhöhte Absorption verursacht wird. Im Folgenden wird dies mit Transmissions- und Reflexionsmessungen untersucht.



**Abbildung 6.12.:** a) Transmissions- und b) Reflexionsmessungen der aktiven Schichten mit und ohne Nanopartikel, veröffentlicht in [118]

In Abbildung 6.12 sind die Ergebnisse für die Transmissions- und die Reflexionsmessungen dargestellt. Es ist kein Unterschied der Transmission einer Schicht bestehend aus  $\text{P3HT:PCBM}$  und einer Hybridschicht bestehend aus  $\text{SrTiO}_3\text{:P3HT:PCBM}$  zu erkennen (Abbildung 6.12 a)). Die Reflexionsmessungen zeigen in Abbildung 6.12

b) ebenfalls einen ähnlichen Kurvenverlauf. Die Probe mit den integrierten  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikeln weist eine leicht verringerte Reflexion im Wellenlängenbereich von 650 nm bis 800 nm auf. Da aber sämtliche Werte beider Reflexionskurven unter 10 % liegen und die beiden Kurven in dem besagten Wellenlängenbereich auch nur geringfügig voneinander abweichen, kann dieser Unterschied in der Reflexion nicht für den Anstieg der Effizienz der Solarzellen verantwortlich sein.

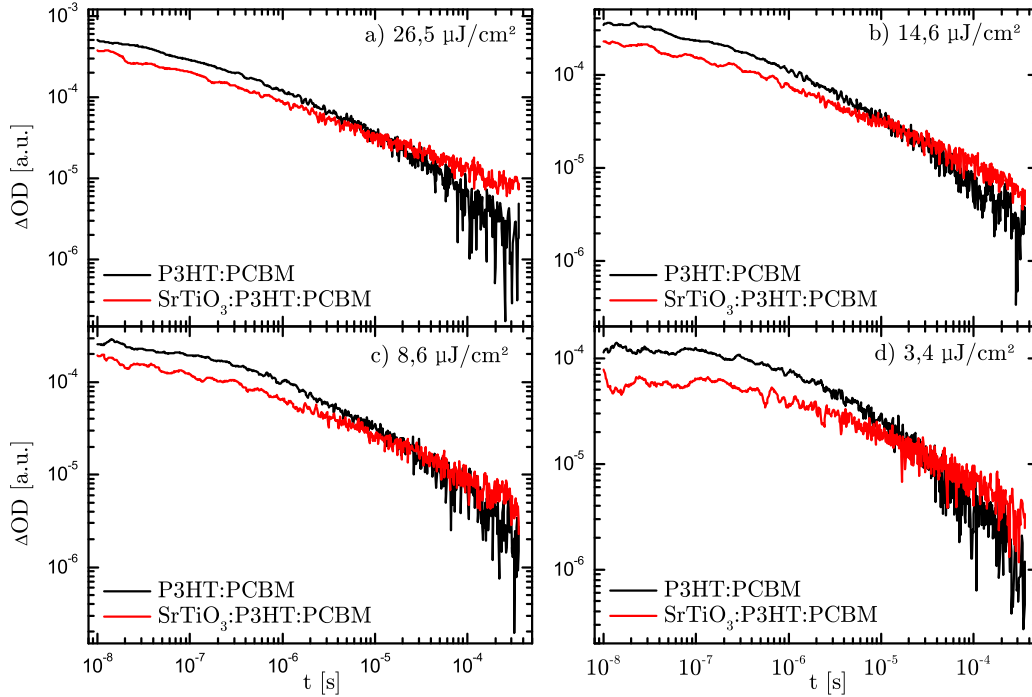
Da in den Schichten mit integrierten Nanopartikeln nicht mehr Licht absorbiert wird als in den Referenzzellen, kann die dazugewonnene Effizienz nicht über eine verbesserte Absorption erklärt werden.

#### 6.4.3.2. Transiente Absorptionsmessungen

Mit der Integration von high- $k$  Nanopartikeln kann durch die verringerte Coulomb-Wechselwirkung eine Verringerung der Rekombination der freien Ladungsträger hervorgerufen werden. Um das Rekombinationsverhalten der Ladungsträger in den Schichten zu untersuchen, werden transiente Absorptionsmessungen durchgeführt. Dafür werden Proben mit einer P3HT:PCBM-Schicht bzw. einer Hybridschicht mit high- $k$  Nanopartikeln hergestellt (siehe Kapitel 6.3).

Die Ergebnisse transienter Absorptionsmessungen an den Proben sind in den Abbildungen 6.13 a) - d) für verschiedene Anregungsenergien zu sehen. Es ist jeweils vergleichend eine Probe mit und eine Proben ohne die  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel dargestellt. Gemessen wird die Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD$  in Abhängigkeit der Zeit.

In allen vier dargestellten Graphen fallen die Kurven der Proben mit den integrierten Nanopartikeln langsamer ab als ohne integrierte Nanopartikel. Das heißt die Veränderung der optische Dichte in Schichten mit integrierten Nanopartikeln erfolgt langsamer als ohne die Nanopartikel. Somit sind in den Proben mit integrierten Nanopartikeln länger angeregte Zustände vorhanden als im reinen P3HT:PCBM-System. Diese Zustände können den Abfragestrahl absorbieren. Demnach erfolgt die Rekombination der Ladungsträger in der  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Schicht langsamer als in der P3HT:PCBM-Schicht.



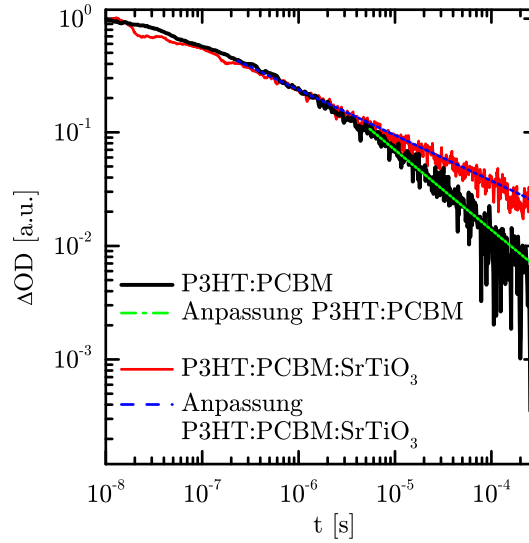
**Abbildung 6.13.:** Transiente Absorptionsmessungen an Proben mit (rot) und ohne (schwarz)  $\text{SrTiO}_3$  mit unterschiedlichen Anregungsenergien

Eine Quantifizierung des Kurvenabfalls ist mittels Kurvenanpassung möglich. Üblich ist dabei für die bimolekulare Rekombination eine Anpassung mittels Potenzgesetzes [121] [122]:

$$\Delta OD = t^{-\alpha_R} \quad (6.2)$$

Wobei  $t$  die vergangene Zeit und  $\alpha_R$  der Gradient des Potenzgesetzes ist. Der Gradient  $\alpha_R$  ist seinerseits ein Maß für die Rekombination der Ladungsträger, da der Abfall der optischen Dichte durch das fehlende Vorhandensein angeregter Zustände erklärt werden kann.

Die nach Clarke et al. [122] angepassten Kurven sind in Abbildung 6.14 zu sehen. Für diese Anpassung werden beide Kurven für eine bessere Vergleichbarkeit bei 10 ns normalisiert. Außerdem erfolgt die Kurvenanpassung für Messzeiten größer als 100 ns um den Einfluss der Ansprechzeit des Messaufbaus auf das transiente Signal vernachlässigen zu können [123]. Des Weiteren erfolgt die Kurvenanpassung an Messungen, die mit einer *probe*-Strahl-Wellenlänge von 977 nm und einem *pump*-Strahl mit einer Fluenz von  $26,5 \left[ \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2} \right]$ , das heißt ohne dimmenden Filter, bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.



**Abbildung 6.14.:** Anpassungen an transiente Absorptionsmessungen der Proben mit (rot) und ohne (schwarz)  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel mit Hilfe eines potenziellen Fittes

Der Gradient des Potenzgesetzes  $\alpha$  nimmt hierbei vom System P3HT:PCBM mit einem Wert von  $\approx -0,7$  auf  $\alpha \approx -0,4$  für das Hybridsystem ab. Das heißt, die Ladungsträger in dem Hybridsystem weisen eine längere Lebensdauer auf und damit auch eine reduzierte bimolekulare Rekombination.

Für das vorliegende bulk-Heterosystem und die Zeitskala entspricht der angepasste Bereich, dem Bereich in dem Ladungsträgerfallen die Rekombination beeinflussen[122], [124].

Es gibt nun zwei Möglichkeiten im Bereich der Ladungsträgerfallen, um die verringerte Rekombination der Ladungsträger in den Hybridschichten zu erklären. Zum einen können morphologische Effekte, z.B. Veränderungen der Phasenausbildung und Entmischung, die Ladungsträgerfallen hervorrufen bzw. verändern [125] und zum anderen kann die reduzierte Coulomb-Wechselwirkung zu einer reduzierten Rekombination führen.

Für die Interpretation mithilfe der Coulomb-Wechselwirkung können die Ergebnisse aus dem Kapitel Theoretische Betrachtungen (Kapitel 4) hinzugezogen werden. Hier wurde gezeigt, dass die Integration von high- $k$  Materialien nicht nur zu einer reduzierten Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern führt, sondern dies auch zu einer Coulomb-Falle an der low- $k$  / high- $k$ -Grenzfläche führt. Diese Coulomb-

Falle wird durch die Wechselwirkung der Ladung mit seiner Spiegelladung im high- $k$ -Material hervorgerufen. Aufgrund dessen, dass die Messungen ohne Strom durchgeführt werden, existiert auch keine einwirkende Kraft, die die Ladungsträger entlang der high- $k$ -Grenzfläche der  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel bewegen kann. Somit bleiben die Ladungsträger an den Nanopartikeln haften bis sie, wenn auch langsamer, wieder in ihren Grundzustand zurückfallen.

Durch die Integration der Nanopartikel kann sich auch die Morphologie (siehe oben) des P3HT:PCBM-Systems verändern. Auf diese Weise können ebenfalls neue Fallenzustände für die Ladungsträger entstehen, die beim reinen P3HT:PCBM-System nicht vorhanden sind. Um zu klären, welcher der beiden Effekte, Veränderung der Morphologie oder die Veränderung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern in der Organik, überwiegt, werden im Folgenden die Morphologie und die Topographie der beiden Schichttypen untersucht.

### 6.4.4. Strukturanalyse

Im Rahmen der strukturellen Schichtuntersuchungen werden drei Probentypen eingesetzt. Es werden P3HT:PCBM-Schichten hergestellt, die 8,5 h nach Lösungsansatz hergestellt werden (Typ A). Nach diesen 8,5 h wird die P3HT:PCBM-Lösung aufgeteilt. Einer der beiden Teile dient zum Herstellen der Referenzschichten (Typ B), welche 24 Stunden nach Lösungsansatz abgeschieden werden.

Zu dem zweiten Teil der Ausgangslösung werden  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel gegeben und, wie im Kapitel 6.3 (Probenpräparation) beschrieben, weiter gerührt und ebenfalls nach 24 Stunden abgeschieden (Typ C). Die Parameter zur Lösungs- und Probenherstellung sind ebenfalls im Kapitel Probenpräparation aufgeführt. Die Schichten werden allesamt auf ein mit PEDOT:PSS beschichtetes Siliziumsubstrat aufgebracht.

Eine Übersicht über die verwendeten Probentypen und deren bestimmte Schichtdicke befinden sich in Tabelle 6.6.

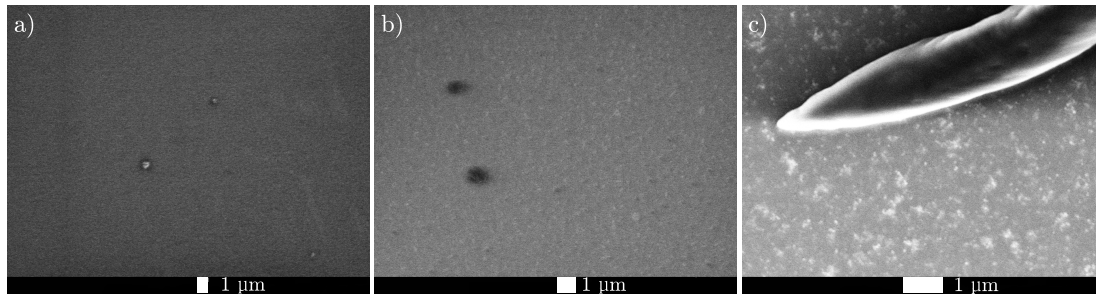
**Tabelle 6.6.:** Übersicht der Proben für Topographie- und Morphologieuntersuchungen

Typ	Zusammensetzung	P3HT:PCBM-Rührzeit	Schichtdicke [nm]
A	P3HT:PCBM	8,5 h	88
B	P3HT:PCBM	24 h	119
C	$\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM	24 h	110



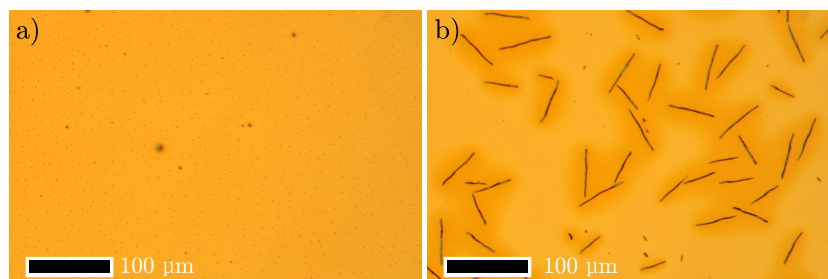
#### 6.4.4.1. Bildgebende Strukturanalyse

Die Topographie der Schichten wird mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), Lichtmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Die Darstellungen der REM-Untersuchungen der Proben A, B und C sind in Abbildung 6.15 abgebildet.



**Abbildung 6.15.:** Darstellung der Topographie mittels Rasterelektronenmikroskop von a) Probe A b) Probe B und c) Probe C (siehe Tabelle 6.6)

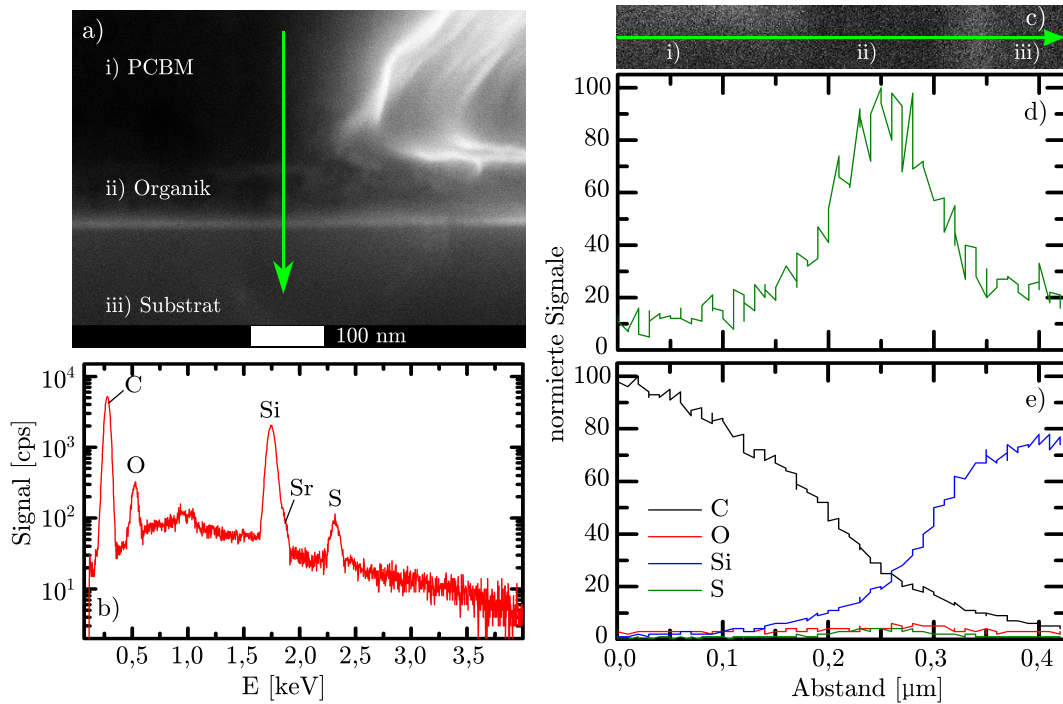
Beim Vergleich der Proben A und B mittels der Abbildungen 6.15a) und b) ist erkennbar, dass sich die Topographie im Mikrometerbereich der Proben nur wenig unterscheiden. Die Probe des Typs A zeigt lediglich kleine Verunreinigungen, erscheint ansonsten jedoch weitgehend homogen und weist keine offensichtlichen PCBM-Kristallite auf (Abbildung 6.15 a). Im Falle der längeren Rührzeit der P3HT:PCBM-Lösung (Proben B) sind gleichmäßig verteilte Kontrastunterschiede erkennbar sowie einzelne kleine PCBM-Kristallite ( $\leq 1 \mu\text{m}$ , schwarze Punkte). Im Gegensatz zu diesen beiden Proben weisen die Proben des Typs C erhebliche Unterschiede dazu auf, wie in Abbildung 6.15c) dargestellt. Zum einen sind die Nanopartikel bzw. deren Agglomerate leicht zu erkennen und zum anderen liegen große nadelähnliche PCBM-Kristallite vor.



**Abbildung 6.16.:** Darstellung der Topographie mittels Lichtmikroskop von a) Probe B und b) Probe C (siehe Tabelle 6.6)

Dass es sich dabei nicht nur um einen einzelnen PCBM-Kristalliten handelt, kann durch lichtmikroskopische Untersuchungen belegt werden. In den Abbildungen 6.16a) und b) sind die Proben des Typs B und C gegenübergestellt. Bei der Probe mit integrierten Nanopartikeln fallen sofort zahlreiche PCBM-Kristallite auf.

Das Phänomen der PCBM-Kristallitausbildung an der Oberfläche ist in der Literatur bekannt und wird mit veränderten Prozessparametern, wie zum Beispiel ein verändertes Lösungsmittel oder Variationen im Ausheizvorgang, in Verbindung gebracht. [9], [126], [117], [127] Im vorliegenden Fall sind die Prozessparameter für die Probentypen B und C dieselben. Die einzige Variation ist die Integration der Nanopartikel in die P3HT:PCBM-Schichten.



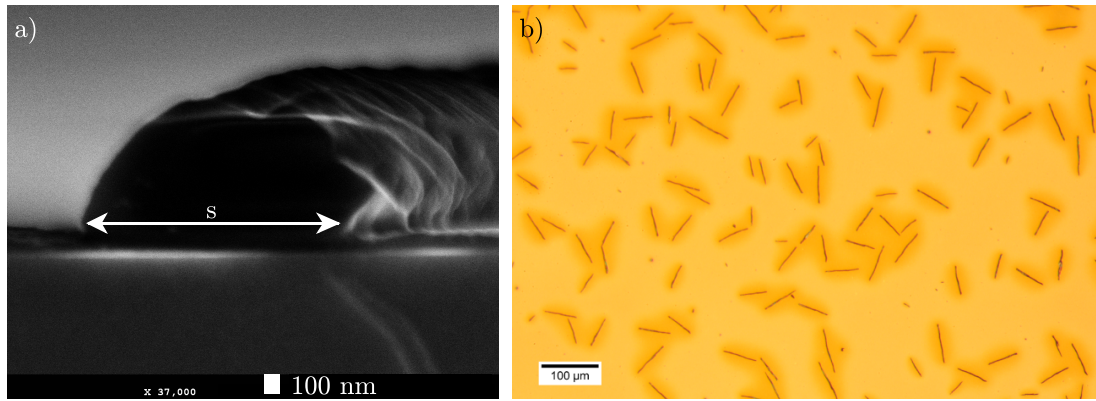
**Abbildung 6.17.:** EDX-Linien-Analyse einer  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Probe über einen PCBM-Kristallit mit a) dem Querschnitt der Probe über den PCBM-Kristalliten, b) dem gemessenen Spektrum, c) den abgerasterten Bereich, d) dem Schwefelprofil und e) allen detektierten Profilen

In Abbildung 6.17 a) ist ein PCBM-Kristallit im Querschnitt dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich zwischen dem PCBM-Kristallit (i) und dem Substrat (iii) noch eine weitere Schicht befindet, welche ca. 100 nm dick ist.

Um eine genauere Aussage über die Zusammensetzung treffen zu können, wird ein EDX-Scan über dem Querschnitt eingesetzt. Dieser Scan erfolgt in Richtung des ein-

gezeichneten, grünen Pfeils und der gescannte Bereich ist in Abbildung 6.17 c) dargestellt. Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 6.17 b) und die einzelnen detektierten Elementprofile in Abbildung 6.17 d) und e) dargestellt. Im Bereich zwischen PCBM (kohlenstoffreich und schwefelarm) und dem Siliziumsubstrat ist ein Schwefelpeak ersichtlich (Abbildung 6.17 d)), der sich über den kompletten Zwischenschichtbereich erstreckt.

Da die PEDOT:PSS-Schicht nur 40 nm dick ist, kann darauf geschlossen werden, dass das PCBM auf der aktiven Schicht kristallisiert ist und sich nicht innerhalb der aktiven Schicht eingelagert hat. Durch die Ausbildung der PCBM-Kristallite auf der Oberfläche, kommt es in der aktiven Schicht zu einer Verarmung an PCBM. Im Folgenden wird deshalb der tatsächliche PCBM-Gehalt in der Schicht abgeschätzt.



**Abbildung 6.18.:** Bilder zur Bestimmung des PCBM-Kristallitvolumen a) Querschnitt durch einen PCBM-Kristalliten auf einer  $\text{SrTiO}_3\text{:P3HT:PCBM}$ -Schicht und b) Lichtmikroskopiebild verteilter PCBM-Kristallite auf  $\text{SrTiO}_3\text{:P3HT:PCBM}$ -Schicht

Um den Restgehalt des PCBMs in der Schicht abschätzen zu können, muss zuerst die Masse der PCBM-Kristallite auf der P3HT:PCBM-Schicht bestimmt werden. Dies erfolgt mithilfe von Querschnittsbildern, wie zum Beispiel Abbildung 6.18 a) und einer beispielhaften, lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 6.18 b)). Es wird hierfür angenommen, dass ein PCBM-Kristallit die Form eines halben, geraden Zylinders  $V_{\text{Zylinder}}$  besitzt, welcher die durchschnittliche Länge  $L_{MW}$  ( $39,65 \mu\text{m}$ ) und den Radius  $r_P$  ( $r_P = 0,5 \cdot s = 0,81 \mu\text{m}$ ) aufweist. Da auf dem Lichtmikroskopiebild 52 PCBM-Kristallite abgebildet sind, beträgt das Gesamtvolumen der PCBM-Kristallite (bezo-

gen auf die Lichtmikroskopiefläche) das 52 fache eines einzelnen PCBM-Kristallites.

$$V_{1xPCBM} = \frac{V_{Zylinder}}{2} \quad (6.3)$$

$$= \pi \cdot r_P^2 \cdot L_{MW} \quad (6.4)$$

$$= \pi \cdot L_{MW} \cdot \left(\frac{s}{2}\right)^2 \quad (6.5)$$

$$V_{52xPCBM} = 52 \cdot V_{1xPCBM} \quad (6.6)$$

Dies ergibt ein PCBM-Kristallit-Volumen von  $2125 \mu\text{m}^3$ . Da PCBM eine Dichte von  $1,5 \text{ g/cm}^3$  aufweist [128, 129], ergibt sich eine Masse für die PCBM-Kristallite von  $3,19 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$ .

Für die maximale und minimale Abschätzung des Rest-PCBM-Gehaltes in der Schicht wird zudem das Schichtvolumen  $V_{ges}$  benötigt. Das Schichtvolumen wird über die Lichtmikroskopiebildfläche ( $1,77 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ ), die Schichtdicke ( $1,10 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , siehe Tabelle 6.6) und das Volumen der PCBM-Kristallite  $V_{52xPCBM}$  bestimmt und beträgt  $2,16 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$ .

Die maximale und minimale Abschätzung unterscheiden sich insofern voneinander, dass für die minimale Abschätzung das Schichtvolumen um das Volumen der maximal vorhandenen  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel korrigiert wird. Für die maximale Abschätzung des PCBM-Gehaltes, wird der Volumenanteil der  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel vernachlässigt.

Der maximale Volumenanteil der  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel in der Schicht wird über die eingewogene Masse und die Annahme, dass alle Feststoffanteile ( $\text{SrTiO}_3$ , P3HT, PCBM) gleichmäßig in der Lösung und in der Schicht vorliegen, bestimmt. Somit haben die  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel einen Volumenanteil von  $6,78 \%$  und das in dem Fall korrigierte Schichtvolumen  $V_{ges,korr}$  beträgt  $2,02 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$ .

Weiterhin wird angenommen, dass sich die Dichten von P3HT ( $\rho_{P3HT} = 1,1 \text{ g/cm}^3$  [128, 130]) und von PCBM in der aktiven Schicht nicht von den Dichten der reinen Materialien unterscheiden. Zusätzlich gilt die Annahme, dass das in der Lösung vorhandene Masseverhältnis von P3HT:PCBM (1:0,78) nicht von dem Masseanverhältnis der abgeschiedenen Schicht abweicht.

Somit kann über die Volumen und das Masseverhältnis, sowie die Dichten ( $\rho_{P3HT} = 1,1 \text{ g/cm}^3$  [128, 130]) die P3HT-Masse und schließlich die PCBM-Restmasse in der

Schicht bestimmt werden:

$$\begin{aligned} V_{ges*} &= \sum V_i = V_{PCBM} + V_{P3HT} \\ &= \frac{0,78 \cdot m_{P3HT}}{\rho_{PCBM}} + \frac{m_{P3HT}}{\rho_{P3HT}} \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$m_{P3HT} = \frac{\rho_{P3HT} \cdot \rho_{PCBM} \cdot V_{ges*}}{0,78 \cdot \rho_{P3HT} + \rho_{PCBM}} \quad (6.8)$$

$$m_{PCBM} = 0,78 \cdot m_{P3HT} \quad (6.9)$$

Wobei  $V_{ges*}$  entweder für das Schichtvolumen ohne Nanopartikelkorrektur ( $V_{ges}$ ) oder das um die  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikelvolumen korrigierte Schichtvolumen ( $V_{ges,korr}$ ) steht.

Mit diesen Berechnungen ergibt sich ein Rest-PCBM-Gehalt in der Schicht von 35,06 % bis 35,48 %, bzw. ein P3HT:PCBM-Verhältnis was zwischen 1:0,54 und 1:0,55 liegt. Zur Erinnerung: vor dem Ausheizen der Schichten und damit dem Auskristallisieren von PCBM, liegt ein P3HT:PCBM-Verhältnis von 1:0,78 in der Schicht vor. Das heißt der PCBM-Gehalt reduziert sich von 43,82 % um 8,34 - 8,76 %. Eine Übersicht über die berechneten Werte für beide Abschätzungen ist in Tabelle 6.7 zu finden.

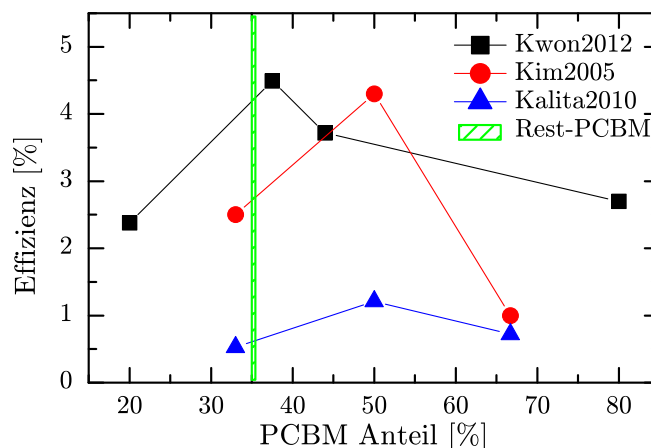
**Tabelle 6.7.:** Ergebnisse der maximalen und minimalen Abschätzung des Rest-PCBM-Gehaltes in der P3HT:PCBM-Schicht

	<b>maximale Abschätzung</b>	<b>minimale Abschätzung</b>
$\text{SrTiO}_3$ -Korrektur	nein	ja
$m_{P3HT}$ [mg]	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$
$m_{PCBM,ges}$ [mg]	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
$m_{PCBM,Rest}$ [mg]	$8,40 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-6}$
P3HT:PCBM	1:0,55	1:0,54
<b>PCBM-Anteil [%]</b>	<b>35,48</b>	<b>35,06</b>

In Abbildung 6.19 sind Effizienz-Literaturwerte von organischen Solarzellen in Abhängigkeit des PCBM-Gehaltes dargestellt<sup>2</sup>. Zudem ist der Bereich des errechneten Rest-PCBM-Gehaltes eingezeichnet. Demnach führt eine Verarmung an PCBM in der aktiven Schicht zu einem Abfall der Effizienz der Solarzellen. Gleiches wird auch durch Huang et al. [131] verdeutlicht, welche die Solarzellen nach unterschiedlichen Ausheizzeiten charakterisiert haben. Mit zunehmender Ausheizzeit erfolgt die Auskristalli-

<sup>2</sup>Kwon et al. haben statt PCBM PC71BM verwendet

sation des PCBM's aus der P3HT:PCBM-Schicht. Die Effizienzen fallen mit Ausbildung der PCBM-Kristallite von 2,31 % auf 0,81 % ab [131].



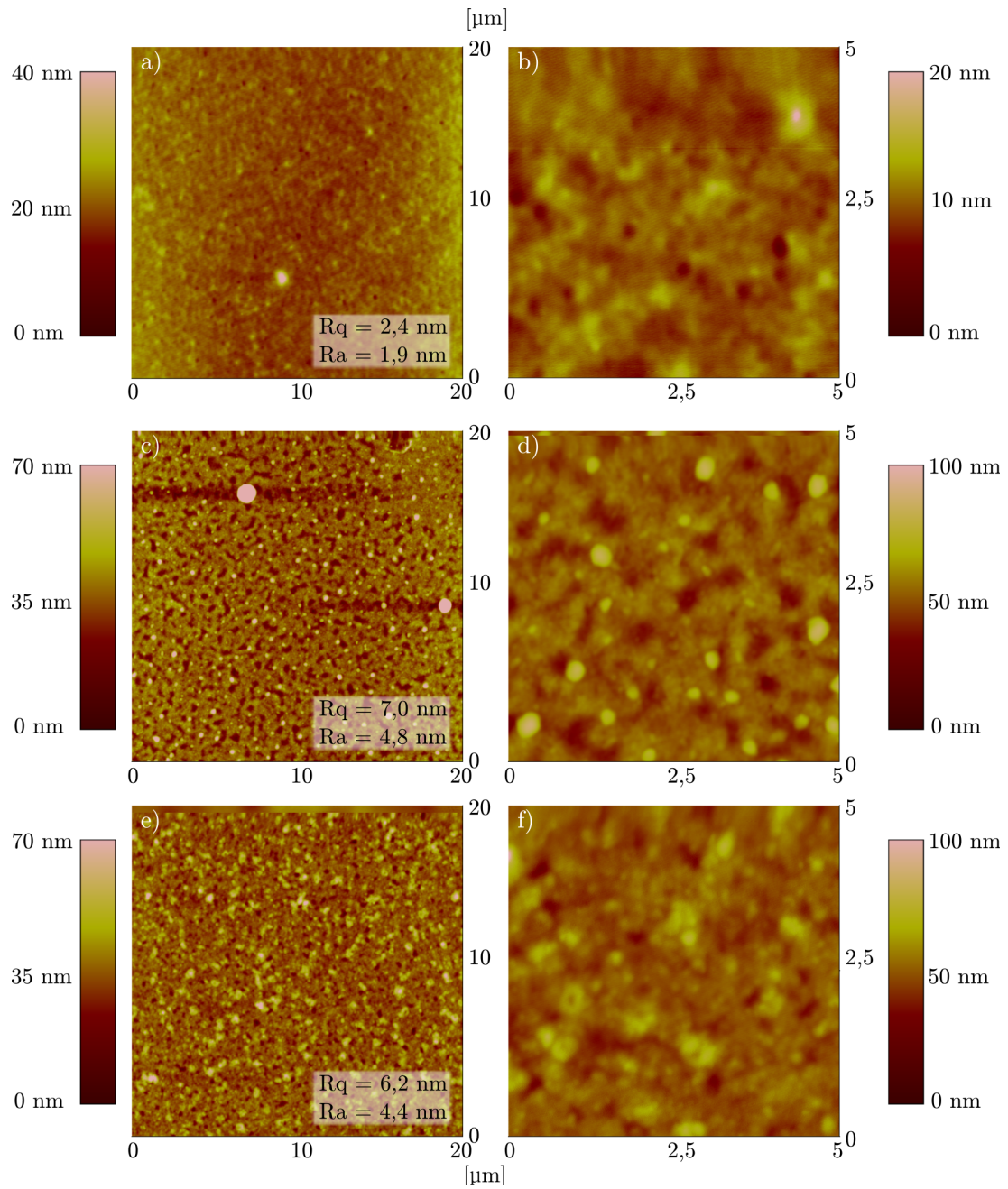
**Abbildung 6.19.:** Abhängigkeit der Solarzelleneffizienz in Abhängigkeit des PCBM-Gehaltes dem abgeschätztem Bereich, Literaturwerte: Kwon2012 [132], Kim2005 [133], Kalita2010 [134]

Demnach sollten die hergestellten Solarzellen mit PCBM-Kristalliten auf der aktiven Schicht und dadurch die PCBM-Verarmung in der Schicht, einen Abfall der Effizienz aufweisen. Dass dies nicht der Fall ist, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Effizienzsteigerung durch die verringerte Coulomb-Wechselwirkung mit Integration der high- $k$  Nanopartikel in die aktive P3HT:PCBM-Schicht hervorgerufen wird.

Eine Darstellung des P3HT:PCBM-Bereiches, neben den Kristalliten ist mittels REM oder Lichtmikroskop nicht möglich. Aus diesem Grund werden diese Bereiche mittels AFM untersucht. Für die Proben typen A, B und C werden Flächen von 20x20  $\mu\text{m}$  und 5x5  $\mu\text{m}$  charakterisiert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 6.20 zu sehen.

Proben, die nach einer Lösungsrührzeit von nur 8,5 Stunden hergestellt wurden (Typ A), weisen eine recht homogene Schicht und eine Rauheit  $R_q$  von 2,4 nm auf (Abbildung 6.20 a) und b)). Mit einer Verlängerung der Lösungsrührzeit von 8,5 Stunden auf 24 Stunden (Typ B), verändert sich auch die Topographie der Schichten (Abbildung 6.20 c) und d)). Sie weisen eine Rauheit  $R_q$  von 7,0 nm auf (ohne die größten Peaks). Mit allen Peaks erhöht sich die Rauheit auf 9,3 nm. Diese Peaks sind mithilfe des REMs nicht darstellbar, weshalb auch keine EDX-Analysen zu diesen Peaks vorliegen.



**Abbildung 6.20.:** Darstellung der Topographie mittels Rasterkraftmikroskopie von a), b) Probe A; c), d) Probe B und e), f) Probe C (siehe Tabelle 6.6 und den zugehörigen Rauheiten, wobei bei c) die Rauheit ohne die beiden beiden großen Peaks bestimmt wurde

Mit der Integration der  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel verändert sich die Topographie dahingehend, dass keine sichtbaren Peaks mehr vorhanden sind (Abbildung 6.20 e) und f)). Die Rauheit der Proben mit Nanopartikeln ist ähnlich der Rauheit der Proben des Types B ohne Einbeziehung der Peaks und beträgt 6,2 nm.

Zwar kann eine ansteigende Rauheit die Einkopplung des Lichtes verbessern [135], dennoch kommt es mit einer Verlängerung der Rührzeit und einer erhöhten Rauheit nicht zu verbesserten Solarzellen. Das heißt entweder ist der Unterschied der Rauigkeiten zu klein, oder der Effekt der verbesserten Lichteinkopplung wird überlagert. Dennoch ist auch erkennbar, dass die beiden Rauheiten der Probentypen mit der 24 stündigen Rührzeit, mit und ohne integrierte Nanopartikel, keinen Unterschied aufweisen.

### 6.4.4.2. Röntgenstrukturuntersuchungen

Da die Topographie der Schichten nicht zwangsläufig die Morphologie wieder spiegelt, ist es notwendig, auch die Morphologie in der aktiven Schicht zu betrachten. Um die Morphologie und kristalline Struktur der aktiven Schichten zu untersuchen, werden im Folgenden Röntgenstruktur-Untersuchungen vorgenommen.

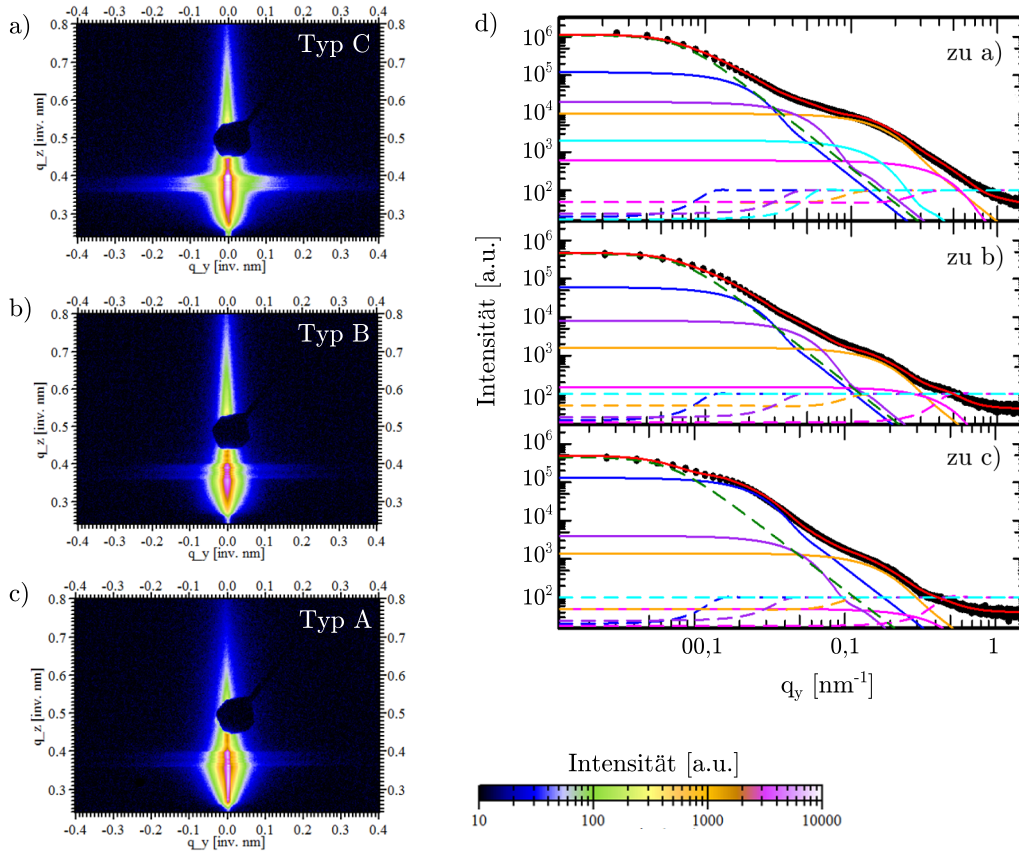
Es werden wie im vorangegangenen Kapitel Proben des Types A, B und C (siehe Tabelle 6.6, S. 82) charakterisiert. Dafür werden GIWAXS und GISAXS- Messungen durchgeführt, welche in Kapitel 3.3.2 beschrieben werden.

**GISAXS** -Messungen geben Aufschluss darüber, welche strukturellen Komponenten in der P3HT:PCBM-Schicht vorliegen und wie diese verteilt sind.

In Abbildung 6.21 a)-c) sind die 2D-Daten einer solchen Messung dargestellt. Es ist die Streuungsintensität in Abhängigkeit der y- und z-Position im q-Raum für die Proben der Typen A (8 h Rührzeit der P3HT:PCBM-Lösung), B (24 h Rührzeit der P3HT:PCBM-Lösung) und C (24 h Rührzeit der  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Lösung) abgebildet. Es ist hierbei zuerst nur ein Anstieg der Streuung mit Integration der Nanopartikel ersichtlich (Abbildung 6.21 a).

Es werden horizontale Schnitte (*out-of-plane cuts*) in Höhe des kritischen Winkels von PCBM ( $\alpha_f = 0,16^\circ \hat{=} q_z \approx 0,36 \text{ nm}^{-1}$ ) durchgeführt. Die horizontalen Schnitte sind in Abbildung 6.21 d) dargestellt. Wenn keine Strukturen, die die Röntgenstrahlen





**Abbildung 6.21.:** GISAXS-Messungen und ihre Darstellung in 2D an a) Typ C, b) Typ B, c) Typ A und d) alle Probenotypen im horizontalem Schnitt mit Kurvenanpassung

streuen, in den Schichten vorliegen, würde die gemessene Kurve der grünen gestrichelten Kurve entsprechen und wäre für die drei Fällen gleich. Die schwarze Kurve entspricht in allen drei Graphen dem *out-of-plane cut*.

Mit vorliegenden, streuenden Strukturen kommen Schultern im Kurvenverlauf hinzu. Diese Schultern können mithilfe von Struktur- und Formfaktoren angepasst werden. Die Superposition der Faktoren, d.h. die Anpassungskurve wird durch die rote Kurve dargestellt. Für P3HT:PCBM-Schichten können als Formen in guter Näherung Zylinder angenommen werden [74]. Für die vorliegenden Kurven werden die Strukturformfaktoren (SF), die Radien der Zylinder  $r_Z$  und die Streuintensitäten  $I_{St}$  für das Anpassen verändert (Abbildung 6.21 d). Die Strukturformfaktoren sind gestrichelt und die Formfaktoren durchgezogen eingezeichnet.

Für die Anpassung werden für die  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel Radien von  $12 \pm 3 \text{ nm}$  ange-

nommen, was sehr gut mit der bestimmten Nanopartikelgröße übereinstimmt (siehe Kapitel 6.2). Zwar ist der Mittelwert der Nanopartikelradien 16 nm, aber das Maximum der Nanopartikelradien liegt bei 10-11 nm. Eine weitere Annahme ist, dass die verschiedenen Strukturgrößen monodispers in der aktiven Schichtvorliegen.

Für die Kurvenanpassung werden 4 Strukturkomponenten verwendet, bzw. fünf im Falle des Probenotypes C mit den in die P3HT:PCBM-Schicht integrierten SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln. Die einzelnen Komponenten sind hinsichtlich ihrer Form- und Struktur-faktoren in Abbildung 6.21 d) dargestellt. Es werden Strukturkomponenten mit einem Zylinderradius von 12 nm (cyan), 35 nm (lila), 4 nm (magenta), 8 nm (orange) und 60-80 nm (blau) für die Analyse der Kurven hinzugezogen.

Die zur Analyse verwendeten Parameter sind für die verschiedenen Probenotypen in Tabelle 6.8 aufgeführt.

**Tabelle 6.8.:** Verwendete Form- und Strukturfaktoren, mit ihren  $\sigma$ -Werten für die Kurvenanpassung

blau					
Typ	SF [nm]	$\sigma_{SF}$	$r_Z$ [nm]	$\sigma_{r_Z}$	$I_{St}$ [a.u.]
A	300	66,7	60	20	$1,30 \cdot 10^5$
B	400	88,9	80	26,7	$6,00 \cdot 10^4$
C	400	88,9	80	26,7	$1,20 \cdot 10^5$
orange					
Typ	SF [nm]	$\sigma_{SF}$	$r_Z$ [nm]	$\sigma_{r_Z}$	$I_{St}$ [a.u.]
A	30	10	8	3,6	$1,40 \cdot 10^3$
B	30	10	8	3,6	$1,60 \cdot 10^3$
C	30	10	8	3,6	$7,0 \cdot 10^4$
lila					
Typ	SF [nm]	$\sigma_{SF}$	$r_Z$ [nm]	$\sigma_{r_Z}$	$I_{St}$ [a.u.]
A	100	25	35	8,8	$4,00 \cdot 10^3$
B	100	25	35	8,8	$8,00 \cdot 10^3$
C	100	25	35	8,8	$2,00 \cdot 10^4$
magenta					
Typ	SF [nm]	$\sigma_{SF}$	$r_Z$ [nm]	$\sigma_{r_Z}$	$I_{St}$ [a.u.]
A	10	2	4	1	$5,00 \cdot 10^1$
B	10	2	4	1	$1,50 \cdot 10^2$
C	10	2-3	4	1	$6,00 \cdot 10^2$
cyan					
Typ	SF [nm]	$\sigma_{SF}$	$r_Z$ [nm]	$\sigma_{r_Z}$	$I_{St}$ [a.u.]
C	80	16	12	3	$4,00 \cdot 10^3$

Die einzige Veränderung der Struktur- und Formfaktoren erfolgt für die größte, in der Schicht detektierbare Struktur, welche durch die blauen Kurven in Abbildung 6.21 d) dargestellt ist. Mit verlängerter Rührzeit der P3HT:PCBM-Lösung vergrößert sich der Strukturfaktor von 300 nm auf 400 nm und der Radius des zylindrischen Formfaktors selbiger Strukturkomponente vergrößert sich von 60 nm auf 80 nm. Diese Veränderung bleibt auch bei Integration der Nanopartikel in die P3HT:PCBM-Schicht bestehen. Mit Integration der high- $k$  Nanopartikel in die aktive Schicht, verändern sich weder die Struktur- noch die Formfaktoren, verglichen zum Schichttyp mit gleicher Rührzeit der reinen P3HT:PCBM-Lösung. Es kommt ausschließlich eine weitere Strukturkomponente (cyan) hinzu. Diese besitzt einen Zylinderradius von 12 nm und steht für die integrierten SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel. Die kleinste Strukturgröße (magenta-farbene Kurve) muss, für den Probentyp mit den integrierten Nanopartikel, hinsichtlich der Verteilung minimal angepasst werden. Dies wird durch die veränderte Standardabweichung ( $\sigma = 2 - 3$ ) in Tabelle 6.8 sichtbar. Die Verteilung der Abstände wird etwas breiter. Das heißt die deutlichste Veränderung der Größe und der Abstände innerhalb der „blauen“ Strukturkomponente, kommt durch eine verlängerte Rührzeit von 24 Stunden zustande.

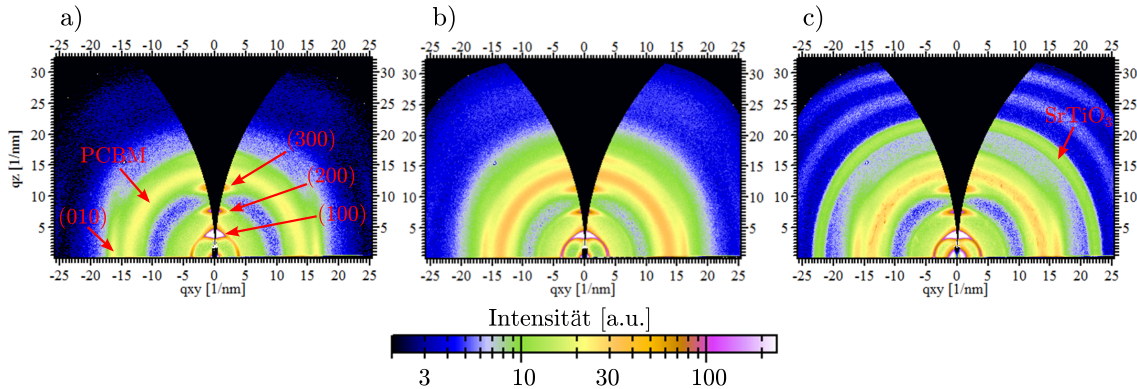
Bei der Betrachtung der Streuintensitäten der einzelnen Strukturkomponenten in Abhängigkeit vom Probentyp, fallen für alle Probentypen Änderungen auf. So ist für die blaue Strukturkomponente der Probentypen A und C eine sehr ähnliche Streuintensität zu beobachten, wohingegen Probentyp B eine geringere Streuintensität aufweist. Für alle anderen vorliegenden Strukturkomponenten kann ein Anstieg der Streuintensitäten von Probentyp A (8 Stunden Rührzeit) zu Probentyp B (24 Stunden Rührzeit) und auch für den Probentyp C (24 Stunden Rührzeit, integrierte Nanopartikel) beobachtet werden. Der Ursprung der Streuintensitätsänderungen kann verschiedene Ursachen haben. Die Intensitätsänderung der Streuung kann durch eine Schichtdickenänderung, eine Änderung des Vorkommens der Strukturkomponente oder durch eine einfache Kontraständerung hervorgerufen werden und können daher nicht entgültig zugeordnet werden.

Berücksichtigt man die in Kapitel 6.4.4.1 diskutierten Topographieuntersuchungen können für die SrTiO<sub>3</sub>:P3HT:PCBM-Schicht Kontraständerungen als Ursache für die Intensitätsänderungen erklärt werden. So können neben den integrierten Nanopartikeln, also einer zusätzlichen Komponente, auch die Ausbildung der PCBM-Kristallite und damit die Verarmung an PCBM in der Schicht für die erhöhte Intensität verant-

wortlich sein. Die PCBM-Kristallite sind aufgrund ihrer Abmessungen mit GISAXS nicht detektierbar.

Eine quantitative Zuordnung der einzelnen Strukturkomponenten zu speziellen Komponenten (P3HT-Kristallite, amorphe P3HT:PCBM-Domänen, etc) ist nur mithilfe weiterer Methoden möglich. Zum Beispiel ist PCBM oft die kleinste vorliegende Struktur, wie durch Simulationen zu GISANS<sup>3</sup>-Messungen durch Ruderer et al. gezeigt. [136] Auch andere Quellen zeigen, dass PCBM-Cluster häufig in der Größenordnung von 2 nm bis 20 nm vorliegen. [137, 138, 74] Daher entsprechen wahrscheinlich die magenta- und die orange-farbene Kurven PCBM-Agglomeraten. Somit führt die Integration von high- $k$ -Nanopartikeln in die Organikschicht, zu einer Verbreiterung der PCBM-Größenverteilung.

**GIWAXS** -Messungen geben Aufschluss über die vorliegende Gitterstruktur und Kristallinität der vorliegenden Proben. Somit können diese Messungen Aufschluss darüber geben, ob sich mit Integration der Nanopartikel, oder über die verlängerte Organik-Rührzeit, die kristalline Struktur in der P3HT:PCBM- Schicht ändert. Die Definition der Orientierungen und Kristallinität ist in Kapitel 3.3.2 aufgeführt.



**Abbildung 6.22.:** 2D-Streubild der GIWAXS-Messungen an a) P3HT:PCBM (8 h), b) P3HT:PCBM (24 h), c) SrTiO<sub>3</sub>:P3HT:PCBM (24 h) mit gekennzeichneten Bragg-Reflexen

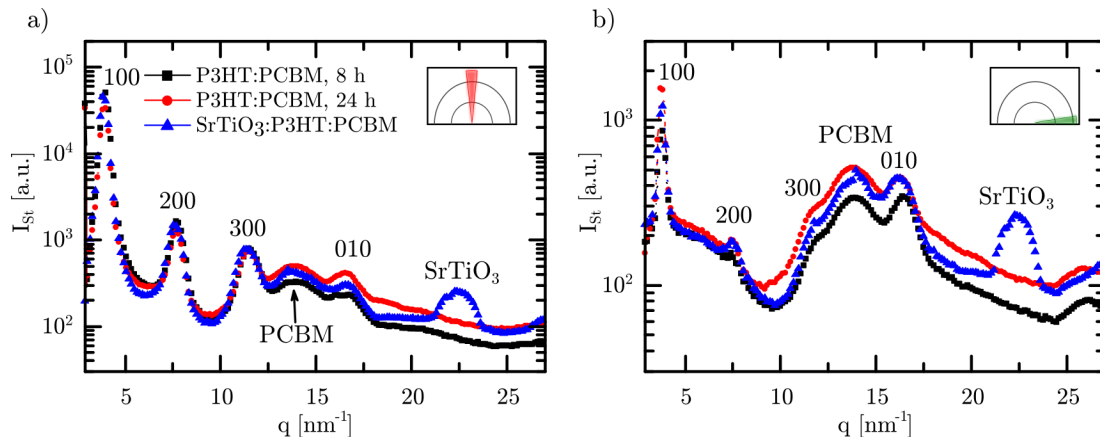
In den Abbildungen 6.22 a)-c) sind 2D-Streubilder für die drei Proben A, B und C dargestellt. Es sind eindeutige Bragg Reflexionen für P3HT in vertikaler Richtung

<sup>3</sup>Grazing-Incidence Small-Angle Neutron Scattering

und eine nicht so stark ausgeprägte Reflexion in horizontaler Richtung sichtbar. Die Peaks in vertikaler Richtung entsprechen der (100), (200) und (300) Orientierung, welche der ersten, zweiten und dritten Ordnung der [100]-Richtung entsprechen, wohin gegen der Peak in horizontaler Richtung der (010) Richtung entspricht.<sup>4</sup> In allen drei Fällen herrscht demnach eine starke *Edge-on* Orientierung der P3HT-Lamellen und nur ein wenig P3HT-Lamellen liegen in *Face-on* Orientierung vor. Ebenfalls für alle drei Proben zutreffend ist ein relativ breiter Ring welcher PCBM entspricht. Die ringförmige Streuung zeigt, dass keine Vorzugsorientierung des PCBM in der aktiven Schicht vorliegt.

Für den Probentyp mit integrierten  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikeln bildet sich eine zweite Ringstruktur. Diese steht für die  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel, welche ebenfalls keine Vorzugsorientierung in der Schicht aufweisen.

Für eine quantitative Analyse der GIWAXS-Daten werden Sektorintegrale in vertikaler und horizontaler Richtung ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Integrationen sind als Intensitätsprofile in Abbildung 6.23 a) und b) dargestellt.



**Abbildung 6.23.:** Intensitätsprofile der GIWAXS-Messungen mit *Cake Cut*-Integralen in a) vertikaler und b) horizontaler Richtung; die eingefügten Skizzen zeigen den Bereich der Integration für den jeweiligen Schnitt

Auch über die Intensitätsprofile wird, durch die ausgeprägten Maxima der (100), (200) und (300)-Reflexe in vertikaler und das (010) Maxima in horizontaler Richtung, sichtbar, dass die *Edge-on* Orientierung der P3HT-Lamellen überwiegt. Dennoch liegt bei den Probentypen B und C, also mit der verlängerten Rührzeit der Organiklösung,

<sup>4</sup>Die Orientierungen sind in Kapitel 3.3.2 näher erläutert.

mehr P3HT in *Face-on* Orientierung vor. Dies ist wird durch das (010)-Maxima in vertikaler Richtung und die etwas stärkeren (100), (200) und (300) Maxima in horizontaler Richtung deutlich. Eine stärkere *Face-on* Orientierung sollte sich positiv auf die Solarzelleneigenschaften auswirken.

Für die in den Abbildungen 6.23 a) und b) dargestellten Intensitätsmaxima, sind in Tabelle 6.9 die Postitionen im  $q$ -Raum aufgelistet. Dabei ist zu beachten, dass die bestimmten  $q$ -Werte eine Genauigkeit von  $q = 0,028 \text{ nm}^{-1}$  aufweisen.

Mithilfe von

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{q} \quad (6.10)$$

lassen sich die Positionen der Intensitätsmaxima im realen Raum berechnet, welche ebenfalls in Tabelle 6.9 aufgelistet sind. Die so ermittelten Werte für die P3HT und PCBM-Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ([76], [139], [78], [69], [140]). Minimale Abweichungen der Werte können durch abweichende Parameter der Schichtherstellung oder Verwendung anderer Lösungsmittel zustande kommen. Für  $\text{SrTiO}_3$  lässt sich der Gitterabstand  $a_G$  über den Netzebenenabstand und die Millerschen Indizes der jeweiligen Richtung  $h$ ,  $k$  und  $l$  berechnen:

$$a_G = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6.11)$$

Mit  $d_{hkl} = 0,280 \text{ nm}$  ( $q = 22,44 \text{ nm}^{-1}$ ) ergibt sich  $a$  zu  $0,396 \text{ nm}$ , welches ebenfalls in guter Näherung zu in der Literatur bekannten Werten steht [141], [142], [143].

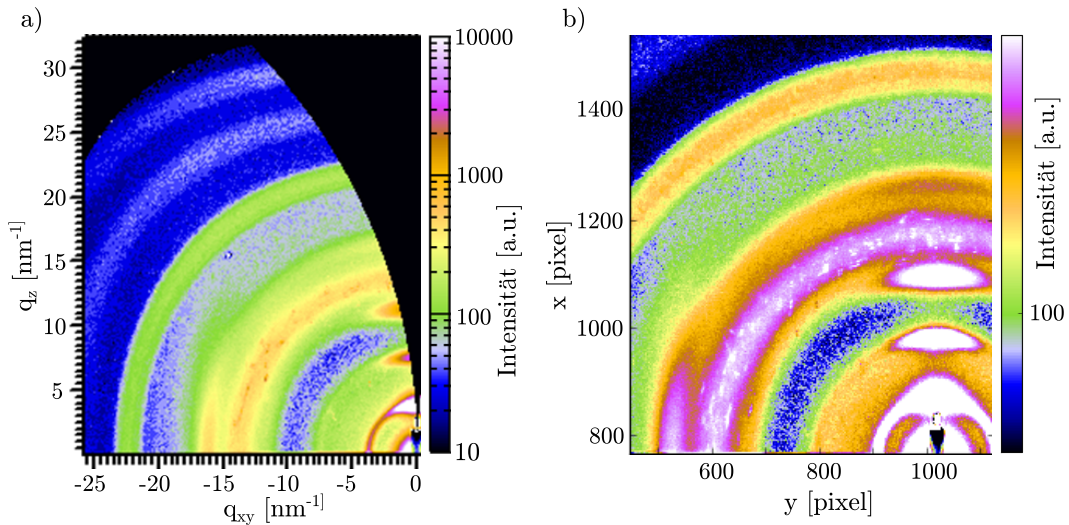
**Tabelle 6.9.:** Bestimmte Gitterparameter der organischen Materialien für vertikale Schnitte der verschiedenen Probentypen

Probe	P3HT(100)		P3HT(200)		P3HT(300)		P3HT(010)		PCBM	
	$q$	$d_{hkl}$	$q$	$d_{hkl}$	$q$	$d_{hkl}$	$q$	$d_{hkl}$	$q$	$d_{hkl}$
A	3,90	1,61	7,71	0,815	11,48	0,547	16,82	0,374	13,95	0,450
B	3,90	1,61	7,66	0,821	11,46	0,548	16,68	0,377	13,99	0,449
C	3,85	1,63	7,62	0,825	11,35	0,554	16,80	0,374	13,87	0,453

Mit einer verlängerten Rührzeit, d.h. der Veränderung von Typ A zu Typ B, vergrößern sich die Abstände der Polymer-*backbones* entlang der Seitenketten der zweiten und dritten Ordnung ((200), (300)). Ferner vergrößert sich der Abstand der Lamellen, d.h. des  $\pi - \pi$ -Stackings. Der Abstand zwischen den PCBM-Bereichen verkleinert sich

minimal.

Mit Integration der Nanopartikel (Probentyp C) vergrößert sich der Abstand zwischen den Polymer-*backbones* entlang der Seitenketten für alle drei Ordnungen ((100), (200), (300)). Die Lamellen rücken aber wieder auf die gleiche Distanz wie in Probentyp A zusammen, das heißt der Abstand des  $\pi - \pi$ -Stackings verringert sich. Der Abstand zwischen den PCBM-Bereichen vergrößert sich hingegen, was durch die Ausbildung der PCBM-Kristallite und der damit verbundenen PCBM-Verarmung der Schicht erklärt werden kann. Hinzu kommen für den Typ C die Bragg-Reflexe des  $\text{SrTiO}_3$ .



**Abbildung 6.24.:** Vergrößerte Darstellung der PCBM-Kristallite in den GIWAXS-Messungen a) 2D-Daten als Funktion von  $q_{xy}$  und  $q_z$  und b) 2D-Ausgangsdaten der GIWAXS-Messungen

Im 2D-Streubild des Probentypes C (Abbildung 6.22 c)) ist zu erkennen, dass der PCBM-Ring (bei  $q_{xy} = \pm 13,9 \text{ nm}^{-1}$ ) Inhomogenitäten aufweist. Die PCBM-Ringe der anderen Probentypen weist hingegen eine homogene Intensitätsverteilung auf. Für eine bessere Darstellung wird deshalb das 2D-Streubild vergrößert und ebenfalls die unbearbeiteten Ausgangsdaten in Abbildungen 6.24 a) und b) dargestellt.

Es sind scharfe, schmale Intensitätsmaxima auf dem PCBM-Ring sichtbar und weisen auf vorhandene größere Kristallite hin. Diese können sowohl dem PCBM als auch den  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikeln zugeordnet werden, deren (100)-Bragg-Reflexe ebenfalls in diesen Bereichen liegen. Zieht man nun die Topographieuntersuchungen hinzu und beachtet, dass sich mit Integration der Nanopartikel große PCBM-Kristallite ausbilden, liegt Nahe, dass die Peaks im Intensitätsverlauf der GIWAXS-Messungen, die auf der Schicht liegenden PCBM-Kristallite widerspiegeln.

Weiterhin können mittels der Intensitätsunterschiede der Reflexe Aussagen über die kristallinen Anteile der Schichten gemacht werden. Dafür werden die Schichtdicken sehr genau benötigt, da schon kleinste Abweichungen zu falschen Korrekturen der Messungen führen können und die Schichten weitestgehend identisch sind. Da allerdings Schichten, die mit einer Lackschleuder aufgebracht werden, keine einheitliche Dicke ausbilden, ist dies nur mit Einschränkungen möglich.

### 6.4.4.3. Zusammenfassung der Strukturanalyse

Generell sind die Veränderungen, die durch die Röntgenstrukturanalyse sichtbar werden, relativ gering. Die größten Veränderungen in der Morphologie der P3HT:PCBM-Schichten treten mit einer verlängerten Rührzeit der Organik-Lösung auf. Mit Anstieg der Rührzeit kommen mehr *Face-on*-Ausrichtungen der P3HT-Ketten hinzu. Mit Integration der Nanopartikel verstärkt sich dies noch weiter. Allerdings dominiert bei allen drei Schichttypen eine *Edge-on*-Ausrichtung der P3HT-Ketten, welche nicht für Solarzellen bevorzugt wird (Kapitel 3.3.2). Zudem ist zu beobachten, dass sich mit verlängerter Rührzeit und Integration der Nanopartikel im Vergleich zu dem Probenotyp, dessen Organiklösung nur 8 h gerührt wurde, die Abstände zwischen den Strukturen vergrößern.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich mit Integration der Nanopartikel in die P3HT:PCBM-Schicht, PCBM-Kristallite auf der Schicht ausbilden. Damit kommt es zu einer Verarmung an PCBM in der Schicht. Dies wirkt sich im Allgemeinen negativ auf die Solarzelleneigenschaften aus [144, 145, 146].



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Möglichkeit untersucht, die Coulomb-Wechselwirkung in organischen Halbleitern zu reduzieren und damit die Effizienz organischer Solarzellen zu verbessern. Die Untersuchungen lassen sich in drei Bereiche unterteilen:

- i) Theoretische Betrachtungen zur Interaktion zwischen Ladungsträgern an low- $k$  / high- $k$  Grenzflächen
- ii) Experimentelle Untersuchungen zur Exzitonenbindung in Pentacen-Schichten in Abhängigkeit der Substratpermittivität
- iii) Integration von high- $k$  SrTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln in P3HT und P3HT:PCBM-Schichten zur Verwendung in organischen bulk-Heteroübergang Solarzellen

Zuerst konnte mithilfe von Simulationen gezeigt werden, dass die Anwesenheit eines high- $k$  Materials, die Coulomb-Wechselwirkung im low- $k$  Material senkt. Dies erfolgt durch erzeugte Spiegelladungen in dem high- $k$  Material, welche zu einer Abschirmung des Coulomb-Feldes zwischen den Ladungen führen. Diese Abschirmung führt dann zu einer Reduzierung der Exzitonenbindungsenergie, der Reduzierung der Fluchtenergie, d.h. zu einer Verringerung der Wechselwirkung zwischen Ladungen während des Ladungstransportes, aber auch zu einem Anhaften der Ladungen an der low- $k$  / high- $k$ -Grenzfläche durch Wechselwirkung mit den Spiegelladungen.

Letzteres hat keinen negativen Einfluss auf den Ladungsträgertransport, solange Perkolationspfade bestehend aus dem high- $k$  Material vorliegen. In diesem Fall können die Ladungen entlang des high- $k$  Materials bewegt werden.

Mithilfe von Pentacen-Schichten auf Substraten mit verschiedenen Permittivitäten, konnte nachgewiesen werden, dass sich die ExzitONENTrennung im Pentacen mit zunehmender Substratpermittivität verbessert. Als Maß für die ExzitONENTrennung und damit erzeugte freie Ladungsträger, wurde das Verhältnis der Ladungsträgerdichten

von optisch generierten Ladungsträgern zu den Ladungsträgern im Dunkeln  $n_{Ph}/n_{DPn}$  verwendet. Als Substratmaterialien wurden  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SrTiO}_3$  mit den zugehörigen Permittivitätszahlen von  $\epsilon_{r,\text{SiO}_2} = 3,7$ ,  $\epsilon_{r,\text{TiO}_2} = 88$  und  $\epsilon_{r,\text{SrTiO}_3} = 300$  verwendet. Mit steigender Substratpermittivität konnte ein Anstieg in  $n_{Ph}/n_{DPn}$  beobachtet werden. Dieser Effekt konnte mithilfe verschiedener Pentacenschichtdicken verifiziert werden.

Um auszuschließen, dass der beobachtete Effekt durch verschiedene chemische Grenzflächen und damit durch einen Ladungstransfer auf die Substrate hervorgerufen wird, wurde auf die Substrattypen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SrTiO}_3$  eine Monolage  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebracht. Auch hier war das Verhältnis der Ladungsträgerdichten auf den  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten mit hoher Permittivität wesentlich größer als auf den  $\text{SiO}_2$ -Substraten mit kleiner Permittivität.

Als nächsten wurden die high- $k$   $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel in die organische Schicht integriert. Zuerst erfolgte dies in reine P3HT-Schichten. Hier konnte mittels Kapazitätsmessungen nachgewiesen werden, dass sich die relative Permittivität der aktiven Schicht von 2,84-3,20 für reines P3HT auf Werte von 3,57-4,83 für eine Hybridschicht mit einem  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT-Verhältnis von 1:3,8 erhöht. Bei der weiteren Erhöhung des Nanopartikel-Gehaltes auf  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT = 1:3,2) stieg die relative Permittivität der Hybridschicht auf 4,72 bis 5,27 an.

Nach der erfolgreichen Erhöhung der Schichtpermittivität durch Integration von isolierenden, high- $k$ -Nanopartikeln wurde das Konzept in organischen P3HT:PCBM-Solarzellen angewandt. Die Leistungseffizienz konnte mit Integration der  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel von 2,07 % um  $\approx 17$  % auf eine Leistungseffizienz von 2,25 % erhöht werden. Da das Bulk-Heteroübergang-System P3HT:PCBM Exzitonentrennungseffizienzen von 100 % aufweist [50, 119], wurde diese Verbesserung nicht der verbesserten Exzitonentrennung zugeschrieben, sondern einer verringerten nicht-geminalen Rekombination. Dies konnte durch den erhöhten Parallelwiderstand bei einem Abfall der Kurzschlussstromdichte und einer Erhöhung der Leerlaufspannung unterstützt werden.

Um dieses Ergebnis weiter zu verifizieren wurden Transmission- und Reflexionsmessungen, sowie transiente Absorptionsmessungen und Analysen der Schichtmorphologie durchgeführt. Bei der Untersuchung der Schichttransmission und -reflexion konnte kein Unterschied mit und ohne Nanopartikelintegration festgestellt werden. Die transienten Absorptionsmessungen zeigten einen verlangsamten Rekombinationsverlauf der

---

Proben mit integrierten high- $k$  Nanopartikeln. Diese verringerte Rekombination kann durch morphologische Effekte oder durch eine verringerte Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufen werden.

Um die Morphologie der Schichten zu untersuchen, wurden REM-, GIWAXS-, GISAXS- und AFM-Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigten eine PCBM-Verarmung der Hybridschicht mit integrierten  $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikeln, welches laut Literatur zu einer Verschlechterung der Solarzellen führen sollte. Des Weiteren waren nur minimale Unterschiede der Morphologie erkennbar.

Zukünftig sollten Experimente durchgeführt werden, um die Phasenseparation von P3HT:PCBM im Falle der Nanopartikelintegration zu reduzieren. Hierbei kommt zum Beispiel die Zugabe von Hilfsmitteln infrage, wie sie schon häufig für P3HT:PCBM-Systemen verwendet wurden [147].

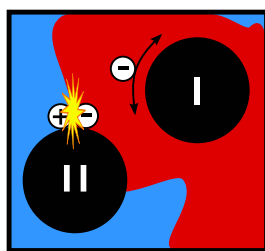
Ein großes Problem ist die um  $\approx 1,4\%$  reduzierte Effizienz der reinen P3HT:PCBM Bulk-Heteroübergang Solarzellen, durch die verlängerte Rührzeit. Die Solarzellen ohne verlängerte Rührzeit besitzen eine Leistungseffizienz von  $\approx 3,4\%$ .

Die verlängerte Rührzeit ist notwendig um die Nanopartikel in die P3HT:PCBM-Lösung zu integrieren. Schafft man es, die Nanopartikel passend zu dem verwendeten Lösungsmittel und den organischen Halbleitern zu Funktionalisieren, ist eine Reduzierung der Rührzeit möglich. Eine Funktionalisierung könnte beispielsweise mit Phosphonaten  $\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2$ , Phosphat-Verbindungen  $\text{R}-\text{PO}_4^-$ , oder möglicherweise auch mit Verbindungen mit Carboxylgruppen  $\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$  erfolgen [148].

Mit der veränderten Integration der Nanopartikel müssen Ausheizdauer und -temperatur der aufgetragenen  $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Schicht in Hinblick auf die P3HT:PCBM-Phasenseparation optimiert werden.

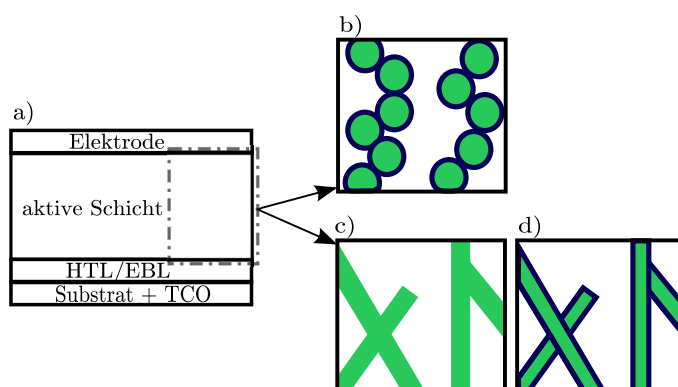
Ferner ist zu beachten, dass die Einbettung der Nanopartikel in die P3HT:PCBM-Schicht zu weiteren Faktoren führen kann, die die Effizienz der organischen Solarzellen limitieren. Zum einen führen nicht-perkolierende Strukturen, d.h. isolierte Nanopartikel, zu einem Anhaften der freien Ladungsträger an der high- $k$ -Struktur (siehe Abbildung 7.1 Fall I) und zum anderen fördern high- $k$ -Strukturen, an denen sowohl Donator als auch Akzeptor angrenzen, die Rekombination (siehe Abbildung 7.1 Fall II)

Durchgängige Strukturen konnten im Rahmen dieser Arbeit bereits mit den integrier-



**Abbildung 7.1.:** Limitierende Faktoren bei der Integration von Nanostrukturen in die aktive Schicht organischer Solarzellen: I) Anhaften freier Ladungsträger an isolierten Nanopartikeln und II) Rekombination durch Akzeptor/Donator/Nanopartikel-Grenzfläche

ten Nanopartikeln erreicht werden ( $\text{SrTiO}_3$ -Agglomerate). Dennoch konnten vereinzelte nicht-perkolierende Strukturen nicht verhindert werden. Eine weitere Variante ist das einbringen von Nanodrähten. Diese besitzen das Potential die aktive Schicht vollständig zu durchsetzen (Abbildung 7.2c)).



**Abbildung 7.2.:** Organische Bulk-Heteroübergang Solarzelle b) mit beschichteten perkolierenden Nanopartikeln, c) mit integrierten Nanodrähten und d) mit beschichteten integrierten Nanodrähten

Um den zweiten Fall zu verhindern, könnten die integrierten high- $k$ -Strukturen mit einem der beiden verwendeten Halbleiter beschichtet werden, wie in Abbildung 7.2 b) und d) dargestellt. Auf diesem Weg sind keine Akzeptor/Donator/Nanopartikel-Grenzflächen vorhanden, an denen gegensätzliche Ladungen gleichzeitig haften bleiben.

Hierbei ist zu beachten, dass die Beschichtung auch in der Lösung an den high- $k$  Materialien haften bleibt, was durch geschickte Funktionalisierung möglich sein sollte.

# Literaturverzeichnis

- [1] Heliatek. 10.7 % Organic Tandem Solar Cell. press report, Heliatek, April 2012.
- [2] Eight19 Ltd. Copyright Eight19 Ltd, via E-Mail. Technical report, Eight19 Ltd., 2013.
- [3] J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, A. Orpella, M. Vetter, and R. Alcubilla. Organic electronic devices: overview and future trends. In *Electron Devices, 2005 Spanish Conference on*, pages 11–14, Feb 2005.
- [4] M. D. Irwin, B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, and T. J. Marks. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(8):2783–2787, February 2008.
- [5] A. K. Ghosh and T. Feng. Rectification, space-charge-limited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cell. *Journal of Applied Physics*, 44(6):2781–2788, 1973.
- [6] C. W. Tang. 2-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2): 183–185, January 1986.
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells - enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, December 1995.
- [8] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 78(6):841–843, February 2001.
- [9] B. A. Collins, E. Gann, L. Guignard, X. He, C. R. McNeill, and H. Ade. Molecular Miscibility of Polymer-Fullerene Blends. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(21):3160–3166, November 2010.

- [10] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, and V. Dyakonov. Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology*, 15(9):1317–1323, 2004.
- [11] C. Y. Kwong, A. B. Djurisić, P. C. Chui, K. W. Cheng, and W. K. Chan. Influence of solvent on film morphology and device performance of poly(3-hexylthiophene): TiO<sub>2</sub> nanocomposite solar cells. *Chemical Physics Letters*, 384(4-6):372–375, January 2004.
- [12] P.-L. T. Boudreault, A. Najari, and M. Leclerc. Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications. *Chemistry of Materials*, 23(3):456–469, 2011.
- [13] NCPV NREL. Efficiency Chart 2013. Technical report, National Center for Photovoltaics, 2013.
- [14] N. Cho, C. W. Schlenker, K. M. Knesting, P. Koelsch, H.-L. Yip, D. S. Ginger, and A. K.-Y. Jen. High-Dielectric Constant Side-Chain Polymers Show Reduced Non-Geminate Recombination in Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(10):1301857, 2014.
- [15] S. Y. Leblebici, T. L. Chen, P. Olalde-Velasco, W. Yang, and B. Ma. Reducing Exciton Binding Energy by Increasing Thin Film Permittivity: An Effective Approach To Enhance Exciton Separation Efficiency in Organic Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(20):10105–10110, 2013.
- [16] H. Kallmann and M. Pope. Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *Journal of Chemical Physics*, 30(2):585–586, 1959.
- [17] Nobel Media AB. „The Nobel Prize in Chemistry 2000“, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000). *Nobel-prize.org*, Internetzugriff: 31.10.2013:web, 2000.
- [18] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16):578–580, 1977.
- [19] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, 1977.

- [20] M. Alonso and E. J. Finn. *Quantenphysik und statistische Physik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 3. auflage edition, 1998.
- [21] P. Atkins. *Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [22] E. A. Silinsh. *Organic Molecular Crystals: Their Electronic States*. Solid-State Sciences 16. Berlin: Springer Verlag, 1980.
- [23] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J.S. Langer. Hopping Conductivity in Disordered Systems. *Physical Review B*, 4(8):2612–2620, 1971.
- [24] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, second edition, 1999.
- [25] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports On Progress In Physics*, 73(9):096401, September 2010.
- [26] J. L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1691–1699, 2009.
- [27] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov. Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. *Advanced Materials*, 22(37):4097–4111, October 2010.
- [28] C. L. Braun. Electric-field assisted dissociation of charge-transfer states as a mechanism of photocarrier production. *Journal Of Chemical Physics*, 80(9):4157–4161, 1984.
- [29] T. E. Goliber and J. H. Perlstein. Analysis of photogeneration in a doped polymer system in terms of a kinetic-model for electric-field-assisted dissociation of charge-transfer states. *Journal Of Chemical Physics*, 80(9):4162–4167, 1984.
- [30] C. Deibel, V. Dyakonov, and C. J. Brabec. Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Ieee Journal of Selected Topics In Quantum Electronics*, 16(6):1517–1527, November 2010.
- [31] V. I. Arkhipov and V. R. Nikitenko. Langevin-recombination-controlled explosive kinetics of electroluminescence in organic semiconductors. *Semiconductors*, 33(8):862–864, 1999.

- [32] R. R. Chance and C. L. Braun. Temperature-dependence of intrinsic carrier generation in anthracene single-crystals. *Journal Of Chemical Physics*, 64(9): 3573–3581, 1976.
- [33] R. R. Chance and C. L. Braun. Intrinsic photoconduction in anthracene single-crystals - electric-field dependence of hole and electron quantum yields. *Journal Of Chemical Physics*, 59(5):2269–2272, 1973.
- [34] L. Onsager. Initial recombination of ions. *Physical Review*, 54(8):554–557, 1938.
- [35] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom. Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. *Physical Review Letters*, 93(21):216601–1–216601–4, 2004.
- [36] V. I. Arkhipov, P. Heremans, and H. Bassler. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Applied Physics Letters*, 82(25):4605–4607, June 2003.
- [37] B. A. Gregg and M.C. Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal Of Applied Physics*, 93(6): 3605–3614, March 2003.
- [38] S. E. Gledhill, B. Scott, and B. A. Gregg. Organic and nano-structured composite photovoltaics: An overview. *Journal Of Materials Research*, 20(12):3167–3179, 2005.
- [39] M. Marques, L. K. Teles, V. Anjos, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. N. Freire, G. A. Farias, and E. F. da Silva Jr. Full-relativistic calculations of the SrTiO<sub>3</sub> carrier effective masses and complex dielectric function. *Applied Physics Letters*, 82(18):3074–3076, 2003.
- [40] C. Y. Ng, T. P. Chen, L. Ding, Y. Liu, M. S. Tse, S. Fung, and Z. L. Dong. Static dielectric constant of isolated silicon nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> thin film. *Applied Physics Letters*, 88:063103, 2006.
- [41] K. C. Kao. *Dielectric Phenomena in Solids*. London: Elsevier Academic Press, 2004.
- [42] D. R. Lide and W. M. Haynes, editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Ltd., 90. edition, 2009.



- [43] R. W. Munn, J. R. Nicholson, H. P. Schwob, and D. F. Williams. Dielectric tensor of anthracene as a function of temperature and pressure. *Journal of Chemical Physics*, 58:3828–3832, 1973.
- [44] K. L. Shaklee and R. E. Nahory. Valley-orbit Splitting of Free Excitons - Absorption Edge of Si. *Physical Review Letters*, 24(17):942–945, 1970.
- [45] K. F. Young and H. P. R. Frederikse. Compilation of the Static Dielectric Constant of Inorganic Solids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2(2):313–409, 1973.
- [46] M. Knupfer. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 77(5):623–626, October 2003.
- [47] G. A. Chamberlain. Organic solar cells: A review. *Solar Cells*, 8(1):47–83, 1983.
- [48] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Material Research*, 19(7):1924–1945, 2004.
- [49] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 19(12):1551–1566, 2007.
- [50] M. Mingebach, S. Walter, V. Dyakonov, and C. Deibel. Direct and charge transfer state mediated photogeneration in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 100(19):193302, May 2012.
- [51] P. A. Troshin, H. Hoppe, A. S. Peregudov, M. Egginger, S. Shokhovets, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, and V. F. Razumov. [70]Fullerene-Based Materials for Organic Solar Cells. *Chemsuschem*, 4(1):119–124, 2011.
- [52] J.-G. Chen, H.Y. Wei, and K.-C. Ho. Using modified poly(3,4-ethylene dioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) film as a counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91:1472–1477, 2007.
- [53] Heraeus. CLEVIOS PH 1000 (Datenblatt). Technical report, Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, 2010.
- [54] S. Möller, S.R. Forrest, C. Perlov, W. Jackson, and C. Taussig. Electrochromic conductive polymer fuses for organic/inorganic semiconductor memories. *Journal of Applied Physics*, 94(12):7811–7819, 2003.

- [55] H. B. Michaelson. Work Function of Elements and Its Periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729–4733, 1977.
- [56] Y. Berredjem, N. Karst, L. Cattin, A. Lakhdar-Toumi, A. Godoy, G. Soto, F. Diaz, M.A. Del Valle, M. Morsli, A. Drici, A. Boulmouk, A.G. Gheid, A. Kheilil, and J.C. Bernede. The open circuit voltage of encapsulated plastic photovoltaic cells. *Dyes and Pigments*, 78:158–176, 2008.
- [57] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, and K. Leo. Small-molecule solar cells - status and perspectives. *Nanotechnology*, 19:424001–1–424001–12, 2008.
- [58] L. J. A. Koster, S. E. Shaheen, and J. C. Hummelen. Pathways to a new efficiency regime for organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(10):1246–1253, 2012.
- [59] F. Kunze. Einfluss der Dielektrizitätskonstante verschiedener Substrate auf die Exzitonentrennung in organischen Schichten. Bachelorarbeit, 2011.
- [60] V. F. Lvovich. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [61] C. H. Sequin. Fringe Field Corrections for Capacitors on Thin Dielectric Layers. *Solid-State Electronics*, 14:417–420, 1971.
- [62] G. J. Sloggett, N. G. Barton, and S. J. Spencer. Fringing fields in disc capacitors. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 19:2725–2736, 1986.
- [63] W. C. Chew and J. A. Kong. Effects of Fringing fields on the Capacitance of Circular Microstrip Disk. *IEEE Transactions On Microwave Theory and Techniques*, MTT-28(2):98–104, 1980.
- [64] H. Kirihaata and M. Uda. Externally quenched air counter for low-energy electron emission measurements. *Review of Scientific Instruments*, 52(1):68–70, 1981.
- [65] W. Demtroder. *Laser Spectroscopy Vol. 2 - Experimental Techniques*. Springer Berlin Heidelberg, fourth edition edition, 2008.
- [66] J. Knoester and V.M. Agranovich. *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures, Chapter 1: Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Organic Solids*, volume 31 of *Thin Film and Nanostructures*. London: Elsevier Academic Press, 2003. 1-96 pp.

- [67] B. Henderson and G.F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford Science Publications, 1989.
- [68] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78:013705, 2007.
- [69] M. A. Ruderer and P. Mueller-Buschbaum. Morphology of polymer-based bulk heterojunction films for organic photovoltaics. *Soft Matter*, 7(12):5482–5493, 2011.
- [70] H.-C. Liao, C.-S. Tsao, T.-H. Lin, M.-H. Jao, C.-M. Chuang, S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, Y.-T. Shao, C.-Y. Chen, C.-J. Su, U.-S. Jeng, Y.-F. Chen, and W.-F. Su. Nanoparticle-Tuned Self-Organization of a Bulk Heterojunction Hybrid Solar Cell with Enhanced Performance. *ACS Nano*, 6(2):1657–1666, 2012.
- [71] J. Perlich, J. Rubeck, S. Botta, R. Gehrke, S. V. Roth, M. A. Ruderer, S. M. Prams, M. Rawolle, Q. Zhong, V. Koerstgens, and P. Mueller-Buschbaum. Grazing incidence wide angle x-ray scattering at the wiggler beamline BW4 of HASYLAB . *Review of Scientific Instruments*, 81:105105–1–105105–7, 2010.
- [72] P. Mueller-Buschbaum. *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Science, Chapter 3: A Basic Introduction to Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering*, volume 776 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. 61-89 pp.
- [73] M. A. Niedermeier. Novel structuring routines of titania films for application in photovoltaics. PhD thesis, Technische Universität München, 2013.
- [74] M. A. Ruderer. Morphology of polymer-based films for organic photovoltaics. PhD thesis, Technische Universität München, 2012.
- [75] H.-C. Liao, C.-S. Tsao, T.-H. Lin, C.-M. Chuang, C.-Y. Chen, U.-S. Jeng, C.-H. Su, Y.-F. Chen, and W.-F. Su. Quantitative Nanoorganized Structural Evolution for a High Efficiency Bulk Heterojunction Polymer Solar Cell. *Journal of the American Chemical Society*, 133(33):13064–13073, August 2011.
- [76] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig,

- and D. M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401(6754):685–688, 1999.
- [77] K. Vakhshouri, D.R. Kozub, S.V. Kesava, and E.D. Gomez. Characterization of the mesoscopic structure in the photoactive layer of organic solar cells: A focused review. *Materials Letters*, 90:97–102, 2013.
- [78] H. J. Kim, J. W. Kim, and J.-J. Kim. Invited paper: Nanostructures of a mixed donor and acceptor layer in organic photovoltaics. *Electronic Materials Letters*, 7(2):93–104, June 2011.
- [79] A. Goetzberger, B. Voß, and J. Knobloch. *Sonnenenergie: Photovoltaik : Physik und Technologie der Solarzelle*. Stuttgart : Teubner, 1994.
- [80] I. Wolff. *Grundlagen der Elektrotechnik, Band 1: Das elektrische und das magnetische Feld*. Verlagsbuchhandlung Dr. Wolff GmbH, 7. edition, 2003.
- [81] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 4. edition, 2006.
- [82] S. Sandner, K. Wolschendorf, and S. Brandt. Dielektrizitätskonstanten von SiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>, Auskunft ueber E-Mails. E-Mail-Kontakt, CRYSTAL GmbH, 2009, 2010.
- [83] Crystal. TiO<sub>2</sub> und SrTiO<sub>3</sub>, Datenblatt. Datenblatt, CRYSTAL GmbH, 2009.
- [84] Austrittsarbeiten. <https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel-/juestel/chemie/Austrittsarbeit.pdf>, Internetzugriff: 09.01.2013, 2013.
- [85] Z.A. Weinberg, G.W. Rubloff, and E. Bassous. Transmission, photoconductivity, and the experimental band gap of thermally grown SiO<sub>2</sub> films. *Physical Review B*, 19(6):2107–3118, 1979.
- [86] V.E. Henrich and P.A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1994. ISBN 9780521443890. LCCN 93018566.
- [87] L. F. Zagonel, M. Baeurer, A. Bailly, O. Renault, M. Hoffmann, S. J. Shih, D. Cockayne, and N. Barrett. Orientation-dependent work function of in situ annealed strontium titanate. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 21(31): 314013–1–314013–5, 2009.

- [88] Y. W. Chung and W. B. Weissbard. Surface Spectroscopy Studies of the SrTiO<sub>3</sub> (100) Surface and the Platinum-SrTiO<sub>3</sub> (100) Interface. *Physical Review B*, 20(8):3456–3461, 1979.
- [89] F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Gratzel, D. Gal, S. Ruhle, and D. Cahen. Surface photovoltage spectroscopy of dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and SrTiO<sub>3</sub> nanocrystalline photoanodes: Indication for electron injection from higher excited dye states. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(27):6347–6352, 2001.
- [90] W. Maus-Friedrichs, M. Frerichs, A. Gunhold, S. Krischok, V. Kempter, and G. Bihlmayer. The characterization of SrTiO<sub>3</sub>(001) with MIES, UPS(HeI) and first-principles calculations. *Surface Science*, 515(2-3):499–506, 2002.
- [91] T. Kubo and H. Nozoye. Surface structure of SrTiO<sub>3</sub>(100). *Surface Science*, 542(3):177–191, 2003.
- [92] Sensient. Certificate of Analysis: Pentacene, sublimed. Technical report, Sensient Imaging Technologies GmbH, 2010.
- [93] J. E. Northrup and M. L. Chabinye. Gap states in organic semiconductors: Hydrogen- and oxygen-induced states in pentacene. *Physical Review B*, 68(4):041202–1–041202–4, 2003.
- [94] E. A. Silinsh and V. Čápek. *Organic Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena*. New York: American Institute of Physics, 1994.
- [95] Oriel Instruments. ozone free 75 W, Xe-lamp. Technical report, Newport, 2010.
- [96] H. Kuroda and E. A. Flood. The effect of ambient oxygen on electrical properties of an evaporated film of pentacene. *Canadian Journal of Chemistry-revue Canadienne De Chimie*, 39(10):1981–1988, 1961.
- [97] D. W. Li, E. J. Borkent, R. Nortrup, H. Moon, H. Katz, and Z. N. Bao. Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 86(4):042105, January 2005.
- [98] W. L. Kalb, K. Mattenberger, and B. Batlogg. Oxygen-related traps in pentacene thin films: Energetic position and implications for transistor performance. *Physical Review B*, 78(3):035334–1–035334–11, 2008.

- [99] S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii, and M. Niwano. Photoinduced doping effect of pentacene field effect transistor in oxygen atmosphere studied by displacement current measurement. *Applied Physics Letters*, 86(25):252104–1–252104–3, 2005.
- [100] N. Benson, C. Melzer, R. Schmechel, and H. von Seggern. Electronic states at the dielectric/semiconductor interface in organic field effect transistors. *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, 205(3):475–487, 2008.
- [101] V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens, and H. Bassler. Weak-field carrier hopping in disordered organic semiconductors: the effects of deep traps and partly filled density-of-states distribution. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(42):9899–9911, 2002.
- [102] Y. Roichman and N. Tessler. Generalized Einstein relation for disordered semiconductors - implications for device performance. *Applied Physics Letters*, 80(11):1948–1950, 2002.
- [103] C. Voz, J. Puigdollers, I. Martin, D. Munoz, A. Orpella, M. Vetter, and R. Alcubilla. Optoelectronic devices based on evaporated pentacene films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1-4):567–573, May 2005.
- [104] M. Engel, F. Kunze, D.C. Lupascu, N. Benson, and R. Schmechel. Reduced exciton binding energy in organic semiconductors: Tailoring the Coulomb interaction. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 6(2):68–70, 2012.
- [105] S. Yoo, B. Domercq, and B. Kippelen. Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C-60 heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 85(22):5427–5429, November 2004.
- [106] S. Yoo, W.J. Potscavage, B. Domercq, S.H. Han, T.D. Li, S.C. Jones, R. Szożkiewicz, D. Levi, E. Riedo, S.R. Marder, and B. Kippelen. Analysis of improved photovoltaic properties of pentacene/C-60 organic solar cells: Effects of exciton blocking layer thickness and thermal annealing. *Solid-State Electronics*, 51(10):1367–1375, October 2007.
- [107] S. Gorgolis, A. Giannopoulou, D. Anastassopoulos, and P. Kounavis. Impact of pentacene film thickness on the photoresponse spectra: Determination of the photocarrier generation mechanism. *Journal Of Applied Physics*, 112(1):013101–1–013101–11, July 2012.

- [108] Heraeus. CLEVIOS P VP AI 4083 (Datenblatt). Datenblatt, Heraeus Clevios GmbH, 2010.
- [109] H. Kim, J. H. Seo, E. Y. Park, T.-D. Kim, K. Lee, K.-S. Lee, S. Cho, and A. J. Heeger. Increased open-circuit voltage in bulk-heterojunction solar cells using a C(60) derivative. *Applied Physics Letters*, 97(19):193309–1–193309–3, November 2010.
- [110] C. Y. Kwong, W. C. H. Choy, A. B. Djurisić, P. C. Chui, K. W. Cheng, and W. K. Chan. Poly(3-hexylthiophene): TiO<sub>2</sub> nanocomposites for solar cell applications. *Nanotechnology*, 15(9):PII S0957–4484(04)74605–X, September 2004.
- [111] J. W. Jung and W. H. Jo. Annealing-Free High Efficiency and Large Area Polymer Solar Cells Fabricated by a Roller Painting Process. *Advanced Functional Materials*, 20:1–9, 2010.
- [112] I. R. Gearba, C.-Y. Nam, R. Pindak, and C. T. Black. Thermal crosslinking of organic semiconducting polythiophene improves transverse hole conductivity. *Applied Physics Letters*, 95:173307, 2009.
- [113] G. Juska, K. Genevicius, R. Osterbacka, K. Arlauskas, T. Kreouzis, D. D. C. Bradley, and H. Stubb. Initial transport of photogenerated charge carriers in  $\pi$ -conjugated polymers. *Physical Review B*, 67(8):081201, 2003.
- [114] Sigma Aldrich. PCBM, Sigma Aldrich Internetauskunft (19.03.2013). Technical report, Sigma Aldrich, 2013.
- [115] Crystal. SrTiO<sub>3</sub> Datenblatt. Technical report, CRYSTAL GmbH, 2009.
- [116] N. D. Treat, C. G. Shuttle, M. F. Toney, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyc. In situ measurement of power conversion efficiency and molecular ordering during thermal annealing in P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39):15224–15231, 2011.
- [117] L. Chang, H. W. A. Lademann, J.-B. Bonekamp, K. Meerholz, and A. J. Moule. Effect of Trace Solvent on the Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 21(10):1779–1787, May 2011.
- [118] M. Engel, D. Schaefer, D. Erni, N. Benson, and R. Schmechel. Reduced Coulomb interaction in organic solar cells by the introduction of inorganic high-k nanostructured materials. *Physica Status Solidi A*, 210(9):1712–1718, 2013.

- [119] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito. Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Films with Different Regioregularities and Morphologies. *Journal of the American Chemical Society*, 132(17):6154–6164, May 2010.
- [120] P. Wuerfel. *Physics of Solar Cells - From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley-VCH, second edition edition, 2009.
- [121] C. Deibel, D. Rauh, and A. Foertig. Order of Decay of Mobile Charge Carriers in P3HT:PCBM Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 103:043307–1–043307–4, 2013.
- [122] T. M. Clarke, F. C. Jamieson, and J. R. Durrant. Transient Absorption Studies of Bimolecular Recombination Dynamics in Polythiophene/Fullerene Blend Films. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(49):20934–20941, December 2009.
- [123] T. J. Savenije, D. H. K. Murthy, M. Gunz, J. Gorenflot, L. D. A. Siebbeles, V. Dyakonov, and C. Deibel. Absence of Postnanosecond Charge Carrier Relaxation in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blends. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(12):1368–1371, June 2011.
- [124] M. P. Eng, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant. Concentration-Dependent Hole Mobility and Recombination Coefficient in Bulk Heterojunctions Determined from Transient Absorption Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(20):3096–3100, October 2010.
- [125] A. L. Domanski, I. Lieberwirth, E. Sengupta, K. Landfester, H.J. Butt, R. Berger, J. Rauh, V. Dyakonov, and C. Deibel. Effect of Morphological Changes on Presence of Trap States in P3HT:PCBM Solar Cells Studied by Cross-Sectional Energy Filtered TEM and Thermally Stimulated Current Measurements. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(45):23495–23499, 2013.
- [126] B. Watts, W. J. Belcher, L. Thomsen, H. Ade, and P. C. Dastoor. A Quantitative Study of PCBM Diffusion during Annealing of P3HT: PCBM Blend Films. *Macromolecules*, 42(21):8392–8397, November 2009.
- [127] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nature Materials*, 7:158–164, 2008.



- [128] S. B. Kirschner, N. P. Smith, K. A. Wepasnick, H. E. Katz, B. J. Kirby, J. A. Borchers, and D. H. Reich. X-ray and neutron reflectivity and electronic properties of PCBM-poly(bromo)styrene blends and bilayers with poly(3-hexylthiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 22:4364–4370, 2012.
- [129] C. W. T. Bulle-Lieuwma, W. J. H. van Gennip, J. K. J. van Duren, P. Jonkheijm, R. A. J. Janssen, and J. W. Niemantsverdriet. Characterization of polymer solar cells by TOF-SIMS depth profiling. *Applied Surface Science*, 203-204:547–550, 2003.
- [130] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, and A. J. Heeger. X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb. *Macromolecules*, 25(17):4364–4372, 1992.
- [131] Y.-C. Huang, Y.-C. Liao, S.-S. Li, M.-C. Wu, C.-W. Chen, and W.-F. Su. Study of the effect of annealing process on the performance of p3ht/pcbm photovoltaic devices using scanning-probe microscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):888–892, 2009.
- [132] M. H. Kwon. Stability of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells with Different Blend Ratios of P3HT:PCBM. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 13(2):88–101, 2012.
- [133] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, and J. R. Durrant. Composition and annealing effects in polythiophene/fullerene solar cells. *Journal of Materials Science*, 40(6):1371–1376, 2005.
- [134] G. Kalita, M. Masahiro, W. Koichi, and M. Umeno. Nanostructured morphology of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells. *Solid-State Electronics*, 54(4):447–451, 2010.
- [135] E. Matioli, C. Neufeld, M. Iza, S.C. Cruz, A.A. Al-Heji, X. Chen, R.M. Farrell, S. Keller, S. DenBaars, U. Mishra, S. Nakamura, J. Speck, and C. Weisbuch. High internal and external quantum efficiency InGaN/GaN solar cells. *Applied Physics Letters*, 98:021102, 2011.
- [136] M. A. Ruderer, R. Meier, L. Porcar, R. Cubitt, and P. Muller-Buschbaum. Phase Separation and Molecular Intermixing in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Thin Films. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(6):683–688, 2012.

- [137] W.-R. Wu, U.-S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, M.-S. Su, M.-Y. Chiu, C.-Y. Chen, W.-B. Su, C.-H. Su, and A.-C. Su. Competition between Fullerene Aggregation and Poly(3-hexylthiophene) Crystallization upon Annealing of Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano*, 5(8):6233–6243, 2011.
- [138] C.-Y. Chen, C.-S. Tsao, Y.-C. Huang, H.-W. Liu, W.-Y. Chiu, C.-M. Chuang, U.-S. Jeng, C.-J. Su, W.-R. Wu, W.-F. Su, and L. Wang. Mechanism and control of the structural evolution of a polymer solar cell from a bulk heterojunction to a thermally unstable hierarchical structure. *Nanoscale*, 5(16):7629–7638, 2013.
- [139] B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, and J. M. J. Frechet. Photocrosslinkable Polythiophenes for Efficient, Thermally Stable, Organic Photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 19(14):2273–2281, July 2009.
- [140] S. Lilliu, T. Agostinelli, E. Pires, M. Hampton, J. Nelson, and J. E. MacDonald. Dynamics of Crystallization and Disorder during Annealing of P3HT/PCBM Bulk Heterojunctions. *Macromolecules*, 44(8):2725–2734, 2011.
- [141] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Applied Physics Letters*, 73(20):2920–2922, November 1998.
- [142] M. Hiratani, K. Imagawa, and K. Takagi. Orientation and Crystal Structure of SrTiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43:254–260, 1995.
- [143] O. Michikami and M. Asahi. Epitaxial Growth of Sr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub> and Fabrication of EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Sr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>/Pb Tunnel Junctions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(3):466–471, 1991.
- [144] H. C. Liao, C. S. Tsao, T. H. Lin, C. M. Chuang, C. Y. Chen, U. S. Jeng, C. H. Su, Y. F. Chen, and W. F. Su. Quantitative Nanoorganized Structural Evolution for a High Efficiency Bulk Heterojunction Polymer Solar Cell. *Journal of American Chemical Society*, 133(33):13064–13073, 2011.
- [145] C. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, and S. P. Williams. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 22:3839–2856, 2010.

- [146] D. Veldman, O. Ipek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. Bavel, J. Loos, and R. A. J. Janssen. Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene. *Journal of American Chemical Society*, 130(24): 7721–7735, 2008.
- [147] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang. Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 18:1783–1789, 2008.
- [148] G. Schmid. *Introduction to Nanoscience, Chapter 12: Chemical Synthesis and Modification of Nanomaterials*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Anwendung als organische, flexible Solarzellen . . . . .	1
1.2. Übersicht über Effizienzsteigerung von organischen Solarzellen . . . . .	2
2.1. Orbitale und Bindungen im Benzol . . . . .	6
2.2. Strukturformeln ausgewählter organischer Materialien . . . . .	7
2.3. Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Moleküls in der Gasphase, eines organischen Kristalls und eines amorphen, organischen Festkörpers . . . . .	8
2.4. Veranschaulichung der elektronischen Polarisierung der Umgebung . . . . .	8
2.5. Ladungsträgertransport in ungeordneten, organischen Festkörpern . . . . .	10
2.6. Vorgänge bei der Dissoziation in freie Ladungsträger in Akzeptor-Donator-Systemen . . . . .	11
2.7. Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch in Abhängigkeit des Abstandes . . . . .	14
2.8. Ablaufende Mechanismen in organischen Zwei-Schicht-Solarzelle . . . . .	17
2.9. Bulk-Heteroübergang Solarzellen . . . . .	18
2.10. Einfluss der relativen Materialpermittivität auf die Effizienz von organischen Solarzellen . . . . .	19
3.1. Messaufbau zur Bestimmung des Einflusses der Permittivität . . . . .	21
3.2. Modelle zur Charakterisierung und Vermessung von Kondensatoren . . . . .	23

3.3. Teilkapazitäten bei der Verwendung zweier unterschiedlicher Elektrodenflächen . . . . .	24
3.4. Messaufbau für die transiente Absorption . . . . .	26
3.5. Vereinfachtes Schema für GISAXS und GIWAXS-Messungen . . . . .	28
3.6. 2D-Darstellungen der GIWAXS-Messungen . . . . .	29
3.7. 2D-Darstellung der GIWAXS-Messdaten . . . . .	30
3.8. Lamellare Anordnung von P3HT . . . . .	30
3.9. 2D-Darstellung der GISAXS-Messdaten . . . . .	31
3.10. Messkammer zur Charakterisierung von Solarzellen . . . . .	33
3.11. Kennlinien idealer Solarzellen . . . . .	33
3.12. Beleuchtete I-U-Kennlinie zur Bestimmung von Parallel- und Serienwiderstand . . . . .	34
4.1. Betrag des elektrischen Feldes . . . . .	37
4.2. Methode der Spiegelladungen . . . . .	38
4.3. Ortsfeste Ladung und Testladung über der Grenzfläche . . . . .	39
4.4. Fluchtenergie der Testladung . . . . .	41
4.5. Relative Änderung der Fluchtenergie . . . . .	42
4.6. Abschwächung der Ladung . . . . .	42
4.7. Kraftwirkung auf die Testladung . . . . .	43
5.1. Transmissionen der Substrate . . . . .	46
5.2. Pentacen-Strukturformel . . . . .	47
5.3. Energieniveaus der in den Versuchen verwendeten Materialien . . . . .	47
5.4. Transmission und Absorption von Pentacen . . . . .	48
5.5. Layout der Proben für die Machbarkeitsversuche . . . . .	49
5.6. Wellenlängenabhängige Leitfähigkeit der Substrate . . . . .	51

5.7. Abhängigkeit des gemessenen Stromes in Pentacen von der Atmosphäre	52
5.8. AFM-Bilder . . . . .	55
5.9. Verhältnis der normierten Ladungsträgerdichten . . . . .	56
5.10. Schichtdickenabhängigkeit der Exzitonendissoziation . . . . .	57
5.11. Vergleich der normalisierten photogenerierten Ladungsträgerdichten . .	58
5.12. Normalisierte photogenerierten Ladungsträgerdichten in Proben auf Siliziumdioxid . . . . .	59
5.13. Messergebnisse der Austrittsarbeit . . . . .	60
5.14. Schematische Darstellung der Energieniveaus von Pentacen und Strontiumtitanat . . . . .	60
5.15. Verhalten der normalisierten photogenerierten Ladungsträgerdichten bei der Einführung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten . . . . .	61
6.1. Solarzellenaufbau im Rahmen der Arbeit . . . . .	64
6.2. Solarzellensubstrate mit ITO-Struktur . . . . .	65
6.3. Ermittlung der $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel-Größenverteilung . . . . .	66
6.4. Verteilung der $\text{SrTiO}_3$ -Nanopartikel in der P3HT:PCBM-Schicht . . . .	68
6.5. Aufbau der Elektrodenkonfiguration für die Impedanzspektroskopie . .	70
6.6. Vereinfachte Prozessabfolge der Solarzellenpräparation . . . . .	70
6.7. Ergebnisse der kapazitiven Messungen . . . . .	71
6.8. Berechnete Permittivitäten der Schichten . . . . .	72
6.9. Solarzelle ohne Nanopartikel . . . . .	74
6.10. Vergleich einer Referenzzelle mit einer Solarzelle mit Nanopartikeln . .	75
6.11. Zuordnung von Äquivalenzwiderständen zu elementaren Prozessen in einer organischen Solarzelle . . . . .	76
6.12. Transmissions- und Reflektionsmessungen der aktiven Schichten . . . .	78
6.13. Transiente Absorptionsmessungen . . . . .	80

6.14. Anpassungen an transiente Absorptionsmessungen . . . . .	81
6.15. Darstellung der Topographie mittels Rasterelektronenmikroskop . . . . .	83
6.16. Darstellung der Topographie mittels Lichtmikroskop . . . . .	83
6.17. EDX-Linien-Analyse einer $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Probe über einen PCBM-Kristallit . . . . .	84
6.18. Bilder zur Bestimmung des PCBM-Kristallitvolumen . . . . .	85
6.19. Abhängigkeit der Solarzelleneffizienz in Abhängigkeit des PCBM-Gehaltes	88
6.20. Darstellung der Topographie mittels Rasterkraftmikroskopie . . . . .	89
6.21. GISAXS-Messungen . . . . .	91
6.22. 2D-Streubild der GIWAXS-Messungen . . . . .	94
6.23. Intensitätsprofile der GIWAXS-Messungen . . . . .	95
6.24. Vergrößerte Darstellung der PCBM-Kristallite in den GIWAXS-Messungen . . . . .	97
7.1. Limitierende Faktoren bei der Integration von Nanostrukturen in die aktive Schicht organischer Solarzellen . . . . .	102
7.2. Solarzellen mit integrierten Nanostrukturen . . . . .	102
A.1. Ablaufplan für die Herstellung von P3HT:PCBM- bzw. $\text{SrTiO}_3$ :P3HT:PCBM-Schichten . . . . .	I



# Tabellenverzeichnis

2.1. Statische Permittivitätszahlen verschiedener Materialien . . . . .	15
3.1. Filterstufen des <i>Pump</i> -Strahles für transienten Absorptionsmessungen .	27
5.1. Austrittsarbeiten der $\text{TiO}_2$ und $\text{SrTiO}_3$ Substrate . . . . .	47
6.1. Probenaufbau für die Charakterisierung der Schichten und Solarzellen .	64
6.2. Zusammensetzungen der Dispersionen für die Impedanzspektroskopie .	69
6.3. Kennwerte vermessener P3HT:PCBM-Solarzellen mit verschiedenen Rühr- zeiten der Organiklösung . . . . .	75
6.4. Kennwerte der vermessenen Solarzellen . . . . .	76
6.5. Bestimmte Widerstände der vermessenen Solarzellen . . . . .	77
6.6. Probenübersicht für Topographie- und Morphologieuntersuchungen . .	82
6.7. Ergebnisse der maximalen und minimalen Abschätzung des Rest-PCBM- Gehaltes . . . . .	87
6.8. Verwendete Form- und Strukturfaktoren für die Kurvenanpassung . . .	92
6.9. Bestimmte Gitterparameter der organischen Materialien . . . . .	96
A.1. Werte für die Streufeldkorrektur der Permittivität . . . . .	II



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Personen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zu erst geht dabei mein Dank an Prof. Roland Schmechel. Er hat mir die Möglichkeit geboten, meine Doktorarbeit auf diesem Thema am Institut für Nanostrukturtechnik durchzuführen. Er hat es immer wieder geschafft, schwierige und komplexe Probleme verständlich zu machen und stand mir von Anfang an mit vielen Ideen und Diskussionen zur Seite.

Des Weiteren gilt besonderer Dank Dr. Niels Benson. Er begleitete mich durch die Höhen und Tiefen der Promotionszeit. Neben den Tipps, Ideen und Diskussionen die unmittelbar die experimentelle und theoretische Arbeit betrafen, half er mir auch mit vielen Gesprächen und seiner Offenheit durch die schwierigeren Zeiten und Vorträge. Ferner gilt mein Dank Prof. Daniel Erni, für die Bereitschaft zur Übernahme des Gutachtens.

Ebenfalls möchte ich Prof. Doru C. Lupascu danken, der nach meiner Diplomzeit das Vertrauen in mich gesetzt hat und mir eine Position als wissenschaftliche Mitarbeiterin an seinem Institut für Materialwissenschaft anbot und mir zu einen erfolgreichen Start in meine Promotionszeit verholfen hat.

Zudem möchte ich den UDEMatlis danken, dir mir gerade zur Anfangszeit im Ruhrgebiet sehr viel Unterstützung gegeben habe. Besonders möchte ich hier Dr. Hans-Joachim Keck, Patrick Dubray (besonders für die Hilfe beim blind Programm schreiben) und Frau Sabine Kriegel danken!

Die Arbeit wäre ohne verschiedene Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen so nicht möglich gewesen. Daher möchte ich ganz besonders David Schaefer (ATE, Uni Duisburg-Essen) für seine Hilfe bei der analytischen Umsetzung und der Erstellung eines Matlab-Skriptes für die theoretischen Betrachtungen, danken. Außerdem hatte er auch bei Problemen mit diversen Graphikbearbeitungsprogrammen und L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X immer

Ideen und sehr gute Ratschläge parat.

Den Arbeitsgruppen von Prof. Gerd Bacher und Prof. Axel Lorke möchte ich für die Möglichkeit danken, ihre UV-VIS und FTIR-Spektrometer zu nutzen.

Weiterhin gilt mein Dank Julia Kern und Dr. Carsten Deibel (Julius Maximilians Universität Würzburg) für ihre Unterstützung mit transiente Absorptionsmessungen; Slawomir Braun, Xianjie Liu und Mats Fahlman (Linköpings Universität) für die Möglichkeit UPS-Messungen an meinen Substraten durchzuführen; Dr. Thomas Kugler (Cambridge Displays) für die Durchführung der AC2-Spektroskopie und Martin Knaut und Ingo Dirnstorfer (NaMLab gGmbH) für die Herstellung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Monolagen.

Außerdem gilt besonderer Dank Dr. Eva-Maria Herzig und Prof. Peter Müller-Buschbaum (TU München) und Jan Perlich (DESY, Hamburg) für ihre Unterstützung durch GIWAXS- und GISAXS-Messungen. Eva half mir mit sehr viel Geduld durch die Irrungen und Wirrungen der GISAXS/GIWAXS-Messungen.

Natürlich gilt mein Dank auch allen Mitarbeitern der Nanostrukturtechnik. Spezieller Dank geht dabei an Christoph Kleinert († 23.09.2014) und Felix Bensel, die mich mit ihrer offenen und humorvollen Art stets unterstützt haben. So wären manche Messaufbauten und -kammern ohne ihre Hilfe sehr viel komplizierter und umständlicher umgesetzt worden.

Vielen Dank auch an Claudia Busch, mit der viele „Sonderschichten“ ;-)) wesentlich mehr Spaß gemacht haben, als es ohne sie der Fall gewesen wäre! Zudem möchte ich mich bei Dr. André Becker, Martin Meseth, Lucas Bitzer und Markus Engenhorst für die (fachlichen) Diskussionen und den Studenten (besonders Sebastian Meyer und Frederik Kunze) für ihren Beitrag danken.

Weiterhin möchte ich mich für die Unterstützung beim Schreiben durch Dr. Robert Dittmer, die beinahe tägliche Motivationshilfe durch Claudia Mai (und Paulchen) und das Verständnis meines Freundeskreises und meiner Familie für gedankliche und körperliche Abwesenheit bedanken. :)

Die organischen Solarzellen wären ohne Merck und die zur Verfügung gestellten, vorkonstruierten ITO-Substrate nicht möglich gewesen.

Desweiteren möchte ich dem Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW für die Förderung des Projektes „Rollbare Solarzellen aus organischen und anorganischen Materialsystemen“ danken.

# Eigene Veröffentlichungen

Die folgenden Veröffentlichungen enthalten Auszüge dieser Arbeit und sind im Rahmen selbiger entstanden.

## Artikel in Fachzeitschriften mit wissenschaftlicher Begutachtung

1. M. Engel, F. Kunze, D.C. Lupascu, N. Benson und R. Schmechel: Reduced exciton binding energy in organic semiconductors: Tailoring the Coulomb interaction, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, **6**(2), 68-70 (2012)
2. M. Engel, D. Schaefer, D. Erni, N. Benson und R. Schmechel: Reduced Coulomb interaction in organic solar cells by the introduction of inorganic high-k nanostructured materials, *Physica Status Solidi A*, **210**(9), 1712-1718 (2013)
3. N. Benson, M. Engel, E.M. Herzig, J. Kern, C. Deibel, P. Müller-Buschbaum und R. Schmechel: *in Bearbeitung*

## Artikel in Fachzeitschriften ohne wissenschaftlicher Begutachtung

1. N. Benson, M. Engel, D. Schaefer, D. Erni, J. Kern, C. Deibel, E.M. Herzig, P. Müller-Buschbaum und R. Schmechel: Reduced Coulomb interaction in organic solar cells by the introduction of high-k SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles, *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 3086-3091 (2013)

## Vorträge auf Konferenzen und Tagungen

1. N. Benson, M. Meseth, M. Engel, H. Wiggers und R. Schmechel: Nanopartikel für photovoltaische Anwendungen, *NRW Photovoltaik Branchentag*, 16.03.2010, Gelsenkirchen (Deutschland)

2. M. Engel, D.C. Lupascu, N. Benson und R. Schmechel: Reduced exciton binding energy in organic semiconductors: Tailoring the Coulomb interaction, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 13.-18.03.2011, Dresden (Deutschland)
3. M. Engel, D.C. Lupascu, N. Benson und R. Schmechel: Reduced exciton binding energy in organic semiconductors: Tailoring the Coulomb interaction, *International Conference on Materials for Advanced Technologies*, 26.06.-01.07.2011, Singapur (Singapur)
4. N. Benson, M. Engel, F. Kunze, D.C. Lupascu und R. Schmechel: Reduzierte Exzitonenbindungsenergie in organischen Halbleitern, *Photovoltaik-Tag NRW Kompakt*, 28.-29.06.2011, Duisburg (Deutschland)
5. N. Benson, M. Engel, D. Schaefer, D. Erni, J. Kern, C. Deibel, E.M. Herzig, P. Müller-Buschbaum und R. Schmechel: Reduced Coulomb interaction in organic solar cells by the introduction of high-k SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles, *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 16.-21.06.2013, Tampa (USA)
6. N. Benson, M. Engel, D. Schaefer, D. Erni, J. Kern, C. Deibel, E.M. Herzig, P. Müller-Buschbaum und R. Schmechel: Enhanced power conversion efficiencies for organic solar cells by enhancing the effective organic thin film permittivity, *Ruperto-Carola Symposium on Organic Electronics*, 16.-18.05.2014, Heidelberg (Deutschland)
7. R. Schmechel, Miriam Engel, David Schaefer, Daniel Erni und Niels Benson: Reduced Coulomb interaction in organic solar cells by the introduction of inorganic high-k nanostructured materials, *Technology for Polymer Electronics TPE 14*, 22.05.2014, Ilmenau (Deutschland)

## Poster auf Konferenzen und Tagungen

1. N. Benson, M. Meseth, M. Engel, R. Theissmann, G. Schierning, H. Wiggers und R. Schmechel: Alternative material systems for photovoltaic applications, *EU-Treffen NRW-Haus*, 16.03.2010, Brüssel (Belgien)

2. N. Benson, M. Engel, D.C. Lupascu und R. Schmechel: Effect of high- $k$  substrates on the photocurrent in organic semiconductors: Tailoring the Coulomb interaction, *European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 08.09.2011, Hamburg (Deutschland)
3. N. Benson, M. Engel, D. Schaefer, D. Erni und R. Schmechel: Reduced Coulomb interaction in organic semiconductors: Tailoring the effective permittivity, *eMRS Spring Meeting*, 4-47, 14.-18.05.2012, Straßburg (Frankreich) (best poster award)
4. N. Benson, M. Engel, D. Schäfer, D. Erni and R. Schmechel: Reduced Coulomb interaction in organic semiconductors: Tailoring the effective system permittivity, *1. Gordon Research Conference on Nanomaterials for Application in Energy Technology*, 03.-08.02.2013, Ventura (USA)
5. M. Engel, N. Benson, D. Schaefer, D. Erni, J. Kern, C. Deibel, E.M. Herzig, P. Müller-Buschbaum und R. Schmechel: Reduced Coulomb interaction in organic solar cells by the introduction of high- $k$   $\text{SrTiO}_3$  nanoparticles, *Ruperto-Carola Symposium on Organic Electronics*, 16.-18.05.2014, Heidelberg (Deutschland)





# A. Anhang

## A.1. Ablaufplan für die Schichtherstellung

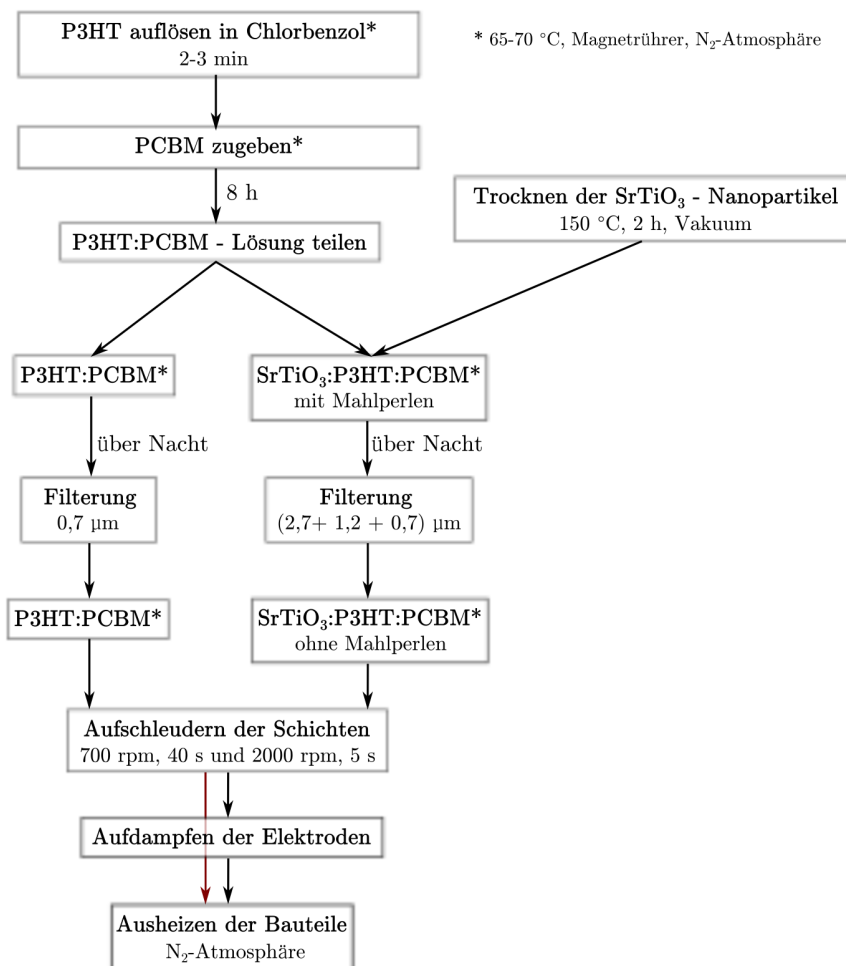


Abbildung A.1.: Ablaufplan für die Herstellung von P3HT:PCBM- bzw. SrTiO<sub>3</sub>:P3HT:PCBM-Schichten

## A.2. Streufeldkorrektur der relativen Permittivitäten

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, tritt bei unterschiedlich großen Flächen der *Top*- und *Bottom*-Elektroden ein Streufeld auf, was die gemessene Kapazität verfälscht.

Mithilfe der Gleichungen aus Kapitel 3.1 und den Werten in Tabelle A.1 können die gemessenen Kapazitäten korrigiert werden.

Selbst bei der Annahme dass die relative Permittivität der kompletten aktiven Schicht  $\epsilon_r = 300$  betragen würde, kommt es nur zu einer Abnahme der effektiven Dünnschicht-Permittivität um 0,02. Bei der Annahme einer relativen Permittivität von 3 für die aktive Schicht (wie im Falle der reinen P3HT-Schicht), ändert sich die Kapazität um nur 0,005 nF, was keine Änderung der Permittivität der Schicht zur Folge hat.

**Tabelle A.1.:** Werte für die Streufeldkorrektur der Permittivität

Symbol [Einheit]	Wert
$\epsilon_0$ [F/m]	$8,8542 \cdot 10^{-12}$
A [ $m^2$ ]	$1,77 \cdot 10^{-6}$
d [ $m^2$ ]	$7 \cdot 10^{-8}$
$C_{gesamt}$ [F]	$7,00 \cdot 10^{-10}$
$C_{c2}$ [F]	$4,27 \cdot 10^{-13}$
$C_{c1, \epsilon_r=3}$ [F]	$5,524 \cdot 10^{-14}$
$C_{c1, \epsilon_r=300}$ [F]	$5,524 \cdot 10^{-12}$
$C_{korrigiert, \epsilon_r=3}$ [F]	$7,008 \cdot 10^{-10}$
$C_{korrigiert, \epsilon_r=300}$ [F]	$6,954 \cdot 10^{-10}$